UNTERSUCHUNGEN AN ACALKYL-AMMONIUMSALZEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität in Berlin

von

Wilhelm Heffe

aus Berlin.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. II. 38

Tag der Promotion: 14. VI. 38

1938

Buchdruckerei Richard Mayr, Würzburg.

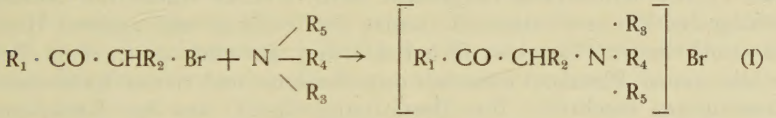
N 28

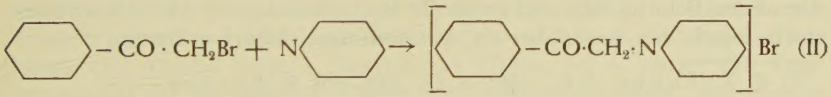
Referenten:
Prof. Dr. H. Leuchs
Prof. Dr. E. Tiede

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

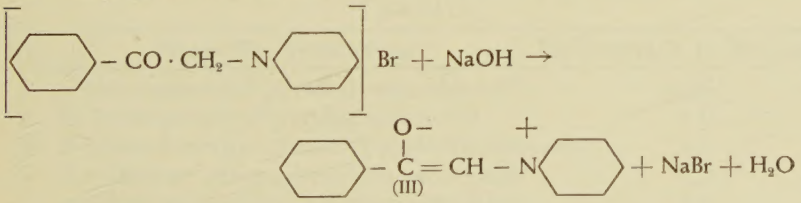
Einleitung.

Die präparative organische Chemie erforscht mit Vorliebe Reaktionen von Substanzen, bei denen mehr oder minder aktivierte Wasserstoffatome eine Umsetzungsmöglichkeit bieten. Diese Aktivierung der Wasserstoffatome erfolgt meist durch benachbarte negative Reste. Besonders zahlreich sind daher Untersuchungen der Reaktionen von β-Keto-Säureestern, β-Diketonen und verwandter Verbindungen. Da nach Vorländer[1]) der Ammoniumrest bei Substitutionen am Phenylkern die Eigenschaft eines negativen Substituenten zeigt, ist die Einwirkung auf den Wasserstoff einer von Ammoniumstickstoff benachbarten Methylengruppe von Interesse. In den leicht aus α-Bromketonen und tertiären Basen herstellbaren Acalkyl-ammoniumsalzen (I) ist die Methylengruppe einer Carbonylgruppe und einem Ammoniumrest benachbart. Die meist untersuchten derartigen Verbindungen sind die Phenacyl-pyridiniumsalze (II).

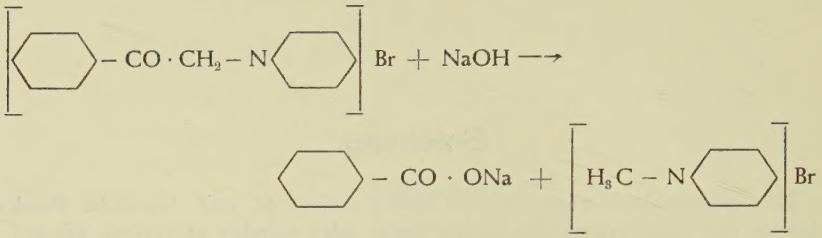




Die letzteren bedingen vor allem durch zwei Reaktionen besonderes Interesse. Mit Alkalien bilden sie die farbigen Enolbetaine (III)[2]) und bei weiterer alkalischer Behandlung erleiden sie Spaltung in Säuren und Alkyl-pyridiniumsalze[3]).



1) *B. 52*, 266 (1919).
2) F. Kröhnke, *B. 68*, 1177 (1935).
3) E. Schmidt u. van Ark, Arch. Pharm. *238*, 321.



Das reaktionsfreudige Wasserstoffatom der Methingruppe der Pyridinium-enolbetaine erklärt die Kondensationsreaktionen der Phenacylpyridiniumsalze in alkalischer Lösung[4]). Es war nun zu untersuchen, worauf die Spaltbarkeit der Salze beruht, bzw. welche Faktoren sie beeinflussen. Weiterhin mußte ein Vergleich der Reaktionen der von mir hergestellten Enolbetaine aus Phenacyl-dimethylphenylammoniumsalzen mit den Reaktionen der Pyridinium-enolbetaine zeigen, womit die besonderen Eigenschaften der letzteren zu erklären sind. Der erste Teil meiner Arbeit behandelt daher die alkalische Spaltung von verschieden substituierten Phenacylpyridiniumsalzen und ähnlichen Verbindungen, wobei ein gesetzmäßiger Zusammenhang sämtlicher alkalischer C-Acyl-hydrolysen festgestellt wird. Ferner findet die Sonderstellung der Phenacyl-ammoniumsalze des Pyridins und anderer Basen mit aromatischen Charakter ihre Erklärung, die auch im zweiten Teil, der die neuen Phenacyl-ammoniumenolbetaine und deren interessante Umsetzungen beschreibt, ihre Bestätigung findet. Aus den Reaktionen der neuen Betaine läßt sich dann die Beeinflußung des Methylenwasserstoffs durch den benachbarten Ammoniumstickstoff erkennen.

4) F. Kröhnke, *B. 68*, 1351 *B. 69*, 2006 mit E. Börner

Die alkalische C-Acyl-hydrolyse.

Um die Gesetzmäßigkeit des Einflusses geringer Konstitutionsänderungen auf die hydrolytische Abspaltung des Acylrestes von einer Kohlenstoffbindung zu erforschen, sind viele systematische Untersuchungen gemacht worden. Durch unbequemen Verlauf der Spaltungsreaktion und durch Schwierigkeiten bei der Herstellung der Ausgangsstoffe waren diesen Versuchen enge Grenzen gesetzt. Die alkalische Spaltung der Phenacyl-cyclammoniumsalze dagegen ist ein Beispiel für eine unter milden Bedingungen verlaufende einheitliche Reaktion. Die leichte Herstellung der Salze gestattet die Untersuchung der verschiedensten Derivate.

Die Reaktionsformel ist:

$$R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_5)X + NaOH = R \cdot CO \cdot ONa + CH_3 \cdot N(C_6H_6)X$$

Es wird demnach von einem Mol. des Salzes ein Aequivalent Natronlauge verbraucht. Durch Zurücktitrieren mit Säure konnte ich den zeitlichen Verlauf der Reaktion messen. Das in alkalischer Lösung des Salzes vorhandene farbige Enolbetain diente als Indicator. Nach der Schilderung der Ergebnisse werde ich die Vergleichbarkeit der beschriebenen Reaktion mit anderen Spaltungen erörtern. Die Spaltungen habe ich wie folgt ausgeführt:

1 MM. Salz gelöst in 30 ccm 50proz. Alkohol, wird mit 3 ccm n-Natronlauge versetzt. Die bei genau 20° gehaltene Reaktionslösung wird nach einer bestimmten Zeit mit n-Säure zurücktitriert. Die erhaltenen Ergebnisse erlauben die Reaktionskonstante unter Annahme einer pseudomonomolekularen Reaktion nach $k = 1/t \cdot \ln c_a - c_a / c_x)$ zu berechnen. Die nach $h = \ln 2/k$ berechneten Halbwertzeiten werden miteinander verglichen. Bei besonders schwer spaltbaren Substanzen und denen, die schwer lösliche Enolbetaine bilden, ist es nötig, die Temperatur auf 50° zu erhöhen. Durch die Bestimmung eines "50°Wertes" einer bei 20° gespaltenen Verbindung und Umrechnung werden angenähert vergleichbare Werte erhalten. Die untersuchten Verbindungen sind nach ihren Halbwertzeiten geordnet in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle.

Nr.	Name der Verbindung	Halbwertzeit in Minuten
1	p-Nitro-phenacyl-pyridiniumperchlorat[5])	0,35
2	m-Nitro-phenacyl-pyridiniumbromid	1,0
3	3-Nitro-4-methyl-phenacyl-pyridiniumbromid	1,4
4	3,4-Dichlor-phenacyl-pyridiniumbromid	2,3
5	m-Chlor-phenacyl-pyridiniumperchlorat	3,3
6	3-Phenanthracyl-pyridiniumbromid	5,0
7	β-Naphthacyl-pyridiniumbromid	5,4

5) Wie zu erwarten, war die Natur des Anions ohne Einfluß auf die Halbwertzeit.

Nr.	Name der Verbindung	Halbwertzeit in Minuten
8	p-Jod-phenacyl-pyridiniumbromid	5,5
9	p-Brom-phenacyl-pyridiniumbromid	5,5
10	p-Chlor-phenacyl-pyridiniumbromid	5,8
11	3-Brom-4-methyl-phenacyl-pyridiniumbromid	6,4
12	3-Brom-4-methoxy-phenacyl-pyridiniumbromid	7,7
13	Phenacyl-pyridiniumbromid	10,8
14	Phenacyl-pyridiniumbromid (in Wasser)	3,0
15	Phenacyl-pyridiniumbromid (in 90proz. Alkohol)	39,0
16	p-Phenoxy-phenacyl-pyridiniumbromid	11,7
17	p-Phenyl-phenacyl-pyridiniumbromid[6])	15,0
18	Acetonyl-pyridiniumbromid	15,2
19	p-Isopropyl-phenacyl-pyridiniumbromid	16,0
20	p-Methoxy-phenacyl-pyridiniumbromid	16,6
21	p-Methyl-phenacyl-pyridiniumbromid	17,2
22	3,4-Dimethyl-phenacyl-pyridiniumbromid	17,4
23	Phenacyl-β-picoliniumbromid	42,5
24	2,5-Dichlor-phenacyl-pyridiniumbromid[7])	91,2
25	o-Chlor-phenacyl-pyridiniumperchlorat[7])	290,0
26	α-Naphthacyl-pyridiniumbromid[7])	330,0
27	o-Methoxy-phenacyl-pyridiniumperchlorat[7])	380,0
28	o-Brom-phenacyl-pyridiniumbromid[7])	580,0
29	2,4-Dimethyl-phenacyl-pyridiniumbromid[7])	1440,0
30	Pinakolinyl-pyridiniumbromid[7])	1640,0
31	p-Brom-phenacyl-(3-brom-pyridinium)-bromid[8])	0,5
32	Phenacyl-(3-brom-pyridinium)-bromid	1,0
33	ω-Benzyl-phenacyl-pyridiniumbromid	sehr rasch
34	ω-Methyl-phenacyl-pyridiniumbromid	0,25
35	ω-Methyl-acetonyl-pyridiniumbromid	0,3
36	ω-Phenyl-phenacyl-pyridiniumbromid	3,1
37	Dibenzoyl-methyl-pyridinium-enolbetain[9])	sehr langsam
38	Bromalhydrat[10])	unmeßbar rasch
39	Chloralhydrat[10])	0,18
40	ω, ω, ω-Tribrom-acetophenon[10])	3,7

6) Das Enolbetain fiel aus.

7) Die Halbwertzeiten für die Substanzen Nr. 25 — Nr. 30 wurden durch Umrechnung aus bei 50° erhaltenen Ergebnissen gewonnen. Bei 50° beträgt die Halbwertzeit für

Nr. 24	8,0	Minuten
Nr. 25	25,3	„
Nr. 26	29,3	„
Nr. 27	33,0	„
Nr. 28	50,5	„
Nr. 29	126,0	„
Nr. 30	153,0	„

8) Das Enolbetain fiel aus.

9) Bei 50°: 5% in 2 Stunden.

10) Nr. 38, 39, 40 wurden in Alkohol gespalten. Als Indicator diente Lackmus.

Im Gegensatz zu den bisher vorliegenden Einzelergebnissen ist es nunmehr unter Ausnutzung der angeführten Reaktion möglich, eine systematische Untersuchung sämtlicher interessierender Substanzen in die Wege zu leiten. Meine Untersuchungen ergeben ein klares und übersichtliches Bild aller in Frage kommenden Gesetzmäßigkeiten und lassen die Effekte nahezu quantitativ verfolgen. Ähnliche Reihen wurden von G. Lock und F. Asinger[11]) und Olivier und Berger bei der Untersuchung der Verseifung von Benzal- und Benzyl-chloriden[12]) aufgestellt. Der nicht abzuschätzende Einfluß der Substituenten auf diese Spaltungsvorgänge bedingte Ergebnisse, die sich mit den von mir erhaltenen nicht in Beziehung setzen lassen. Die von v. Auwers und Harres[13]) gefundene schwierige Veresterung der 3-Brom-4-methyl-benzoesäure zeigt, daß auch hier durch die Substitution eine andersartige Beeinflussung der Reaktion stattfindet, denn das von mir hergestellte 3-Brom-4-methyl-phenacyl-pyridiniumsalz (auch das 3-Nitro-4-methyl-salz) gibt den zu erwartenden normalen Wert.

Aus den gewonnenen Halbwertzeiten konnte ich durch Vergleich folgende Regeln erkennen:

1. Wird der Phenylkern des Phenacylsalzes durch Halogen oder Nitrogruppe substituiert, so tritt immer eine Erleichterung der Spaltung ein[14]). Die Nitrogruppe zeigt hierbei stärkere Wirkung als die Halogenreste. Die Nitrogruppe wirkt am stärksten in der p-Stellung, Halogen in der m-Stellung. Doppelte Substitution zeigt angenäherte Addition der Wirkung. (4; 5; 10)

Die Spaltung wird durch Phenyl-, Isopropyl-, Methyl-, Phenoxy- und Methoxy-reste, also allgemein durch positive Substituenten, erschwert. Doppelte Substitution steigert hier die Wirkung nicht erheblich. (21; 22)

Bei gemischter Substitution tritt ebenfalls eine Addition in der Wirkung ein. Hierbei ist der Einfluß des Nitrorestes stärker (3).

2. Substitution des Pyridin-kernes hat die gleiche Wirkung: Substitution durch den Methylrest hat erschwerte Spaltung zur Folge (23). Erleichterung tritt bei Halogen-substitution ein (32). Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Halogen im Phenyl- und Pyridin-kern addiert sich der Einfluß ebenfalls (31).

Die in der Tabelle nicht angeführten Chinolinium- und Isochinolinium-salze[15]) bilden schwer lösliche Enolbetaine[16]). Nach 4stündigem Erwärmen der Versuchslösung auf 100° erhält man bei dem Isochinolinium-salz neben einem indolartig riechenden Öl 95% der zu erwarten-

11) Monatsh. Ch. *62*, 323 (1933) und frühere Arbeiten.
12) Rec. Trav. chim. *49*, 697 (1930) und frühere Arbeiten.
13) Z. physikal. Ch. (A) *143*, 17 (1929).
14) Die ortho-Stellung scheidet wegen der sterischen Beeinflussung aus; es tritt erhebliche Erschwerung ein. Siehe 4.
15) F. Kröhnke B. *68*, 1192 (1935).

den Säure. Der entsprechende Versuch mit dem Chinolinium-salz liefert neben einem Harz nur 33% Säure.

3. Bemerkenswert ist die Beeinflussung durch dem Phenyl-kern angefügte Ringe und Ringsysteme, die eine Beförderung der Spaltung herbeiführen (6; 7).

4. Der ortho-Effekt macht sich größenordnungsmäßig stark bemerkbar. Die räumliche Wirkung zeigt sich z. B. in dem starken Unterschied zwischen den o-chlor- und o-bromsubstituierten Salzen (25; 28; dagegen sind die Halbwertzeiten der in p-Stellung durch Halogene substitutierten Salze fast gleich: 8; 9; 10). Ein weiteres Beispiel bilden in o-Stellung angefügte Ringe (26) und fernerhin die Isobutylgruppe[17]). (30; zum Vergleich siehe 18)

Di-ortho-substitutierte Salze erweisen sich als unspaltbar. Dies hat schon Fuson[18]) bei dem 2, 4, 6-Trimethyl-phenacyl-pyridiniumsalz festgestellt. Bei dem entsprechenden 2, 6-dichlor- und 2, 3, 5, 6-tetramethyl-substituierten Salzen bewirkt auch energische Behandlung mit Alkalien keine Spaltung.

5. Befindet sich an dem der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom ein weiterer Acylrest, so wird die alkalische Spaltung stark erschwert. Es tritt Spaltbarkeit durch Säure auf. (37)[19])

6. Alkylsubstitution der Methylengruppe bewirkt eine starke Beförderung der Spaltung. Die Reihenfolge der wirksamen Reste ist Phenyl-, Methyl-, Benzyl-. Auch diese Wirkung läßt sich qualitativ zu den anderen Beeinflussungen addieren. (34; 35; — 13; 18)

7. In α-Stellung mehrfach durch Halogen substituierte Ketone oder Aldehyde erleiden ebenfalls Spaltung. (38; 39; 40)

8. In Wasser erfolgt schnellere Spaltung als in Alkohol. (14; 15)

Der Mechanismus der Spaltung.

Versetzt man konzentrierte, wässerige Lösungen von Phenacyl-pyridiniumsalzen mit Alkalicarbonatlösung, so krystallisieren die entsprechenden Enolbetaine. Es wäre naheliegend, diese für die Zwischenprodukte der Spaltung zu halten. Es spricht jedoch hiergegen die von F. Krollpfeiffer und A. Müller festgestellte Spaltbarkeit von *ww*-dialkylierten Salzen, weil letztere keine Enolbetaine bilden können[20]). Das Reaktionsbild läßt sich durch folgende Formeln wiedergeben:

---

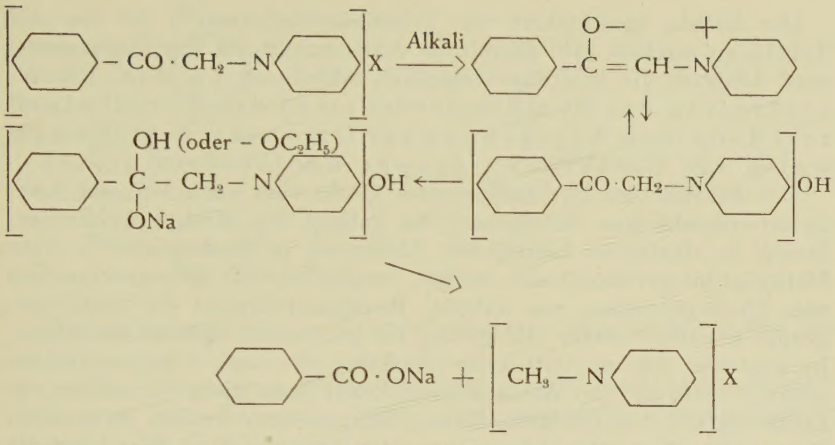
16) F. Kröhnke B. *68*, 1191 (1935).

17) In Analogie hierzu gibt das Hexamethylaceton kein Oxim. A. Haller u. Bauer, Ann. Chim. et Physique (8) *28*, 373; *29*, 313 (1913).

18) Fuson, Babcock u. Nakamura, Journ. Amer. chem. Soc. *54*, 4407 (1932).

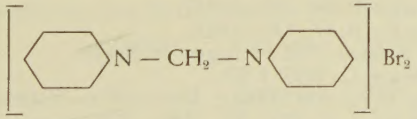
19) F. Kröhnke B. *68*, 1188 (1935).

20) B. *66*, 739 (1933).



Die Auffassung, daß der Spaltung die Aufrichtung der Carbonyldoppelbindung und Anlagerung des -OH bzw. $-OC_2H_5$ Restes vorangehen, entspricht der Annahme, die H. Adkins und seine Mitarbeiter[21]) für die Spaltung von 1, 3-Diketonen und Acetessigestern machen. Früher schon hat W. Dieckmann[22]) erkannt, daß vor der Spaltung bei den Acetessigestern eine Anlagerung von Natriumäthylat an die Carbonylgruppe stattfindet.

Diese gleiche Aufrichtung geht auch der Spaltung der in α-Stellung zur Carbonylgruppe negativ substitutierten Verbindungen voraus. Hier zeigen die beständigen Hydrate, z. B. Chloralhydrat, die erhöhte Anlagerungsfähigkeit der CO-gruppe. Bei diesen Verbindungen kann aber auch durch Alkalien Hydrolyse des negativen Substituenten erfolgen. Bromacetophenon wird daher nicht in der angegebenen Weise gespalten. Setzt man es mit Pyridin um, so erleidet das Pyridiniumsalz die oben beschriebene Spaltung. Dibromacetophenon wird beim Kochen mit Sodalösung in Dibrommethan und Benzoesäure gespalten[23]). Bei der p-Nitro-verbindung geht die Spaltung leichter[24]). Das entsprechende benzoylierte Bis-pyridiniumsalz läßt sich selbst in absolutem Alkohol nicht herstellen. Der Acylrest wird sofort abgespalten, und man erhält das Methylen-bis-pyridiniumbromid[25]). (IV)

(IV) 

21) Journ. Amer. chem. Soc. *1930*, 3212, 4391 und spätere Arbeiten.
22) B. *33*, *2670* (1900); W. Dieckmann u. A. Kron B. *41*, 1260 (1908).
23) Engler u. Wöhrle B. *20*, 2202.
24) Engler u. Zielke B. *22*, 204.
25) F. Kröhnke B. *66*, 1387 (1933).

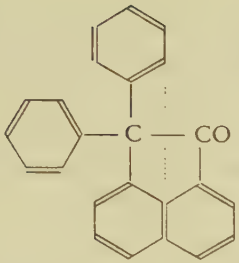
Die leichte Spaltbarkeit des Tribromacetophenons[26]) ist aus der Tabelle zu ersehen. (40) Durch die Anwesenheit des Pyridiniumrestes wird demnach die Spaltung wesentlich erleichtert. In den Phenacylsalzen des Pyridins entspricht der Pyridiniumrest der einen Acylgruppe der Diketone, beziehungsweise der Carbäthoxy-gruppe der Acetessigester.

Der Einfluß des Pyridiniumrestes macht sich auch bei den Kondensationsreaktionen bemerkbar. So gelingt es, Methyl-pyridiniumbromid in alkalischer Lösung mit Aldehyden zu kondensieren[27]). Vom Methylen-bis-pyridiniumsalz müßte, verglichen mit Dibenzoylmethan oder Cyclo-pentadien, eine erhöhte Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe erwartet werden. Es gelang bis jetzt nicht, dies zu bestätigen. In neutraler Lösung tritt keine Reaktion ein, und Alkalien spalten sofort Pyridin ab. Der Ammoniumstickstoff kann nicht als solcher zur Erklärung der Reaktionsbeförderung herangezogen werden, wenn auch die negative Natur des Ammoniumrestes bekannt ist. [1]) Dies lehrt die Unspaltbarkeit der Phenacyl-trialkylammoniumsalze[28]). Untersuchungen an Piperidiniumsalzen zeigen, daß auch die cyklische Bindung allein für die Spaltbarkeit und Aktivierung ohne Einfluß ist. Notwendig erscheint dagegen das Vorhandensein der -N = C- Doppelbindung in ihrer Wirkung auf die angrenzende Methylengruppe. Daß tatsächlich der Doppelbindung diese Beeinflussung des benachbarten C-Atoms zukommt, wird durch viele in der Literatur angegebene Beispiele bestätigt. In Analogie zum Methyl-pyridiniumsalz läßt sich Nitromethan zu Aethanolen kondensieren[29]). Entsprechend erleidet *w*-Nitro-acetophenon (und noch leichter p-,*w*-Dinitro-acetophenon) Spaltung in Benzoesäure und Nitromethan[30]).

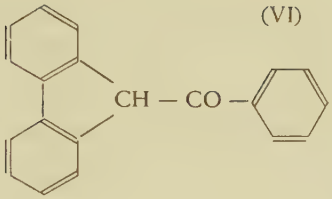
Im gleichen Sinne verlaufen die Hydrolysen des phenacyl-*w*-sulfonsauren Natriums und des Benzyl-phenacyl-sulfons[31]). Schwerer verlaufen die Spaltungen bei dem Triphenyl-acetophenon[32]) und -acetaldehyd[33]), bei dem Diphenyl-acenaphthenon (V)[34]) und bei dem 9-Benzoyl-fluoren (VI)[35]). Diese Beispiele zeigen auch, neben der Beeinflussung durch Doppelbindungen, die Analogie zur Chloralspaltung.

---

26) F. Kröhnke B. *69*, *932* (1936).
27) F. Kröhnke B. *67*, 656 (1934).
28) Siehe den zweiten Teil vorliegender Arbeit.
29) Chattaway C. *1937* I 59.
30) A. Lucas, B. *32*, 600 (1899); Thiele u. Haeckel, A. *325*, 11 (1902).
31) Kao u. Kung, C. *1935* II, 3380; Thomsen u. Stevens, Journ. chem. Soc. London *1932*, 69.
32) Sagumenny, Bull. Soc. chim. France (2) *34*, 329 (1880).
33) C. *1923* III, 760.
34) Beschke, A. *369*, 202 (1909).
35) W. Wislicenus u. A. Fehrle, B. *48*, 1321 (1915); 9-Phenyl-9-benzoyl-fluoren scheint leichter gespalten zu werden: B. *37*, 2899 (1904).



(V)



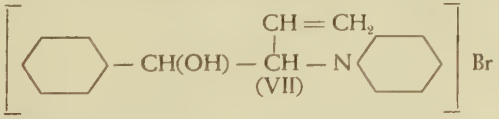
(VI)

Die Spaltbarkeit aller zu C-Acyl-hydrolysen fähiger Körper wird also bedingt:

1. Durch Belastung des der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatoms mit Halogen-, Nitro- oder anderen protonenlockernden Resten.

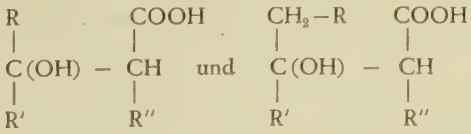
2. Durch die festigende Wirkung einer unmittelbar benachbarten Doppelbindung; beziehungsweise durch die schwächende Wirkung dieser auf die übernächste einfache Bindung.

Auf den ersten Punkt weist eine Arbeit von Kao und Kung[31]) hin. Dort finden sich auch Beispiele. Der zweite Punkt bedeutet eine Verallgemeinerung der von O. Schmidt[36]) für -C = C- Doppelbindungen ausgesprochenen Regel, die hiermit ihre Anwendbarkeit auch für andere Doppelbindungen erweist. Hierdurch findet die Spaltbarkeit vieler in der Literatur angegebener C-Acyl-verbindungen ihre Erklärung. Bei den Phenacylpyridinium-salzen addieren sich die beschriebenen Einflüsse und machen so die leichte Spaltbarkeit verständlich. Die gleichen Gesetzmäßigkeiten gelten auch für verschiedene Spaltungen, bei denen Ketone bzw. Aldehyde entstehen. So erleiden die Pyridiniumäthanole[27]), verständlicherweise die Vinyl-verbindungen (VII) am leichtesten, mit Alkalien Abspaltung von Aldehyden.



(VII)

Ebenso erfolgt Spaltung bei β-Oxysäuren der Form:

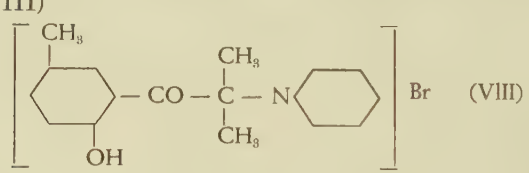


36) Ztschr. physik. Chem. (A) *159*, 347 (1932) u. spätere Arbeiten; vergl. dazu auch H. T. Clarke, Journ. chem. Soc. London *97*, 416 (1910) u. zw. S. 420.

37) Ivanoff und Popow, Bull. Soc. chim. France (4) *49*, 1547 (1931).

in Ketone und Säuren[37]). Der wesentliche Einfluß der Alkylsubstitution des der CO-gruppe benachbarten Kohlenstoffatoms findet sich ebenfalls in vielen Beispielen. Nitro-methyl-malonester wird leichter hydrolysiert als Nitro-malonester[38]).

Dimethyl-diphenacylsulfon ist gegenüber dem Diphenacylsulfon „auffälligerweise" leicht spaltbar[39]). Dasselbe zeigen die Indandione: 1,8-Naphth-dimethyl-indandion und ähnliche Verbindungen mit der Gruppierung $-CO-C(CH_3)_2-CO-$[40]) erleiden durch Alkali Ringöffnung. Quantitative Untersuchungen über die Spaltung verschieden alkysubstituierter 1,3-Diketone und Acetessigester verdanken wir H. Adkins[41]). Seine durch Spaltung mit Natriumäthylat bei 60° in alkoholischer Lösung gewonnenen Ergebnisse stimmen mit den von mir bei den Phenacyl-pyridinium-salzen gemachten Feststellungen qualitativ überein. Auch bei der Adkins'schen Untersuchung ist die Erleichterung der Spaltung durch Alkylsubstitution bemerkenswert. Besonders wirksam ist die die Enolisation verhindernde doppelte Substitution mit Alkylresten. Auch *ω,ω*-dialkylierte Phenacyl-pyridiniumsalze werden schon durch heißes Pyridin in die entsprechenden Säuren gespalten. Das zeigt u. a. die von K. v. Auwers und E. Lämmerhirt beobachtete Umwandlung des *ω*-Brom-isobutyro-p-kresols in p-Kresotinsäure beim Kochen mit Pyridin[42]). Das wahrscheinliche Zwischenprodukt ist das 2-Oxy-5-methyl-*ω,ω*-dimethyl-phenacyl-pyridiniumsalz. (VIII)



(VIII)

Ich schloß dann noch eine Untersuchung darüber an, ob die von F. Kröhnke gefundene Spaltung der Phenacyl-pyridiniumsalze mittels Bromwasser[43]) zu den gleichen Ergebnissen führt. Bei Löslichkeitsversuchen des Phenacyl-pyridiniumbromids erhielt ich in Dioxan teilweise Methylen-bis-pyridiniumbromid. Ich fand, daß sich diese überraschende Reaktion durch die Anwesenheit von Peroxyden im Dioxan erklärt[44]). Frisch destilliertes Dioxan reagierte daher nicht. Kochte ich dagegen das Salz 10 Minuten in wässrigem 12-proz. Wasserstoffsuperoxyd, so war quantitativ Spaltung erfolgt; die Mutterlauge enthielt

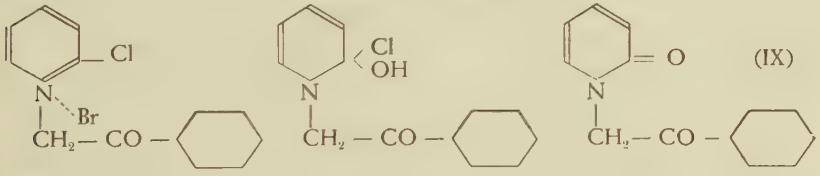
38) C. Ulpiani, C. *1903* II, 343.
39) E. Fromm u. W. Schömer, A. *399*, 356 (1913).
40) M. Freund u. K. Fleischer, A. *399*, 182 (1913).
41) C. *1931* I, 273.
42) B. *47*, 3235; *B. 53*, 428 (1920).
43) F. Kröhnke B. *66*, 1386 (1933).
44) E. Eigenberger Journ. prakt. Chem. (2) *130*, 75 (1931).

Benzoesäure und Pyridin. Bei 20° dauerte die Reaktion 8 Tage; das p-Bromsalz war nach 7 Tagen zerstört, das p-Methyl-salz nach 10 Tagen. Qualitativ ergibt sich demnach die gleiche Reihenfolge wie oben gefunden. Das 2, 4, 6-Trimethyl-salz erlitt am schnellsten Zerstörung; es traten hierbei durch positive Eisenchloridreaktion bemerkbare Oxysäuren auf. Die Sulfate, Chloride und andere Salze, die durch Wasserstoffsuperoxyd nicht oxydierbare Anionen enthalten, erwiesen sich auch gegenüber längerem Einwirken von Wasserstoffsuperoxyd als sehr beständig. Eine geringe Spaltung ist auf direkte Oxydation zurückzuführen. Setzte ich ein Mol. Kaliumbromid hinzu, so erfolgte die gleiche Reaktion. Ebenso erlitten die Jodide Spaltung. In Dioxan-lösung wird das bei der Reaktion primär entstehende *w*-Brom-phenacyl-pyridiniumbromid[45]) teilweise als Methylen-bis-pyridiniumsalz stabilisiert. In wässriger Lösung entstehen durch Bromierung und Oxydation der Methylengruppe nur Benzoesäure und Pyridin.

Die Spaltung durch Wasserstoffsuperoxyd ist also eine abgeänderte Brom-wasser-spaltung.

Bei den beschriebenen Versuchen erhielt ich eine Molekülverbindung des Phenacyl-pyridiniumbromids mit Wasserstoffsuperoxyd. (1 : 1) Bei deren thermischer Zersetzung bei 60° entstand, analog dem Versuch in Dioxan, Methylen-bis-pyridiniumbromid.

Einen unerwarteten Verlauf nahm die C-Acyl-hydrolyse bei dem Phenacyl-2-chlor-pyridiniumbromid. Die zunächst eintretende Gelbfärbung verschwand rasch ohne Abspaltung von Benzoesäure. Aus der Lösung krystallisierten die langen Nadeln des bisher nicht bekannten N-Phenacyl-*α*-pyridons. (IX) Die schwache Base bildete mit Perchlorsäure ein stark sauer reagierendes Perchlorat.



(IX)

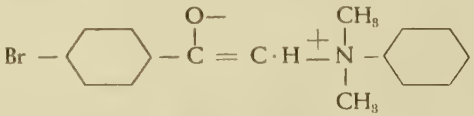
Die zur Spaltung benutzten Salze wurden meist durch Umsetzung *α*-bromierter Ketone mit Pyridin (bzw. Chinolin u. a.) hergestellt. Eine weitere Methode der Herstellung des Ausgangsmaterials bildete die Chromsäureoxydation der Pyridiniumäthanole[46]), die ihrerseits aus entsprechend substituierten Aldehyden hergestellt wurden. Nach der letzten Methode ließen sich besonders halogenierte Derivate gewinnen; bei durch Methoxygruppen besetzten Derivaten trat Oxydation des Phenylkerns ein.

45) F. Kröhnke B. *66*, 1389 (1933).
46) F. Kröhnke, B. *67* 659 1934).

Ammonium-methin-enolbetaine.

Nach einer Angabe von Rumpel[47]) läßt sich unter energischen Bedingungen eine alkalische Abspaltung des Benzoylrestes aus Phenacyl-trimethylammoniumsalz erreichen. Nach meinen Untersuchungen über die Spaltungsbeeinflussung bei C-Acyl-hydrolysen durch Substituenten müßte eine eingeführte Nitrogruppe die obige Reaktion erleichtern. Ich stellte das m-Nitro-phenacyl-dimethyl-phenyl-ammoniumbromid her und versuchte durch dessen Spaltung einen zahlenmäßigen Zusammenhang mit den an Phenacyl-pyridiniumsalzen durchgeführten Hydrolysen zu gewinnen. Entsprechend der zu erwartenden schwierigen Spaltung arbeitete ich bei 50°[48]). Der auftretende Geruch von Dimethylanilin zeigte die Zersetzung des Salzes an. Es ließ sich aber keine m-Nitro-benzoesäure nachweisen. Genau so verhielt sich das unsubstituierte Phenacyl-dimethyl-phenyl-ammoniumsalz. Die Abspaltung von Benzoesäure nach Rumpel erfolgt also nicht aus dem Salz, sondern aus dem entstehenden Polymerisationsprodukt des Phenacalrestes unter energischeren Bedingungen. Ich versuchte nun, ob etwa unter milden Bedingungen die Abspaltung von Dimethylanilin unterbleibt, und sich so nach längerer Zeit doch Benzoesäure in der angegebenen Weise abspaltet.

Ich versetzte eine konzentrierte, wässrige Lösung des m-Nitro-phenacyl-dimethyl-phenyl-ammoniumsalzes mit 1 Aequivalent n-Natronlauge. Nach einigem Stehen bei 0° krystallisierten lange, flache, orangefarbene Prismen, die sich gegenüber Lackmus als Base erwiesen. Mit Bromwasserstofflösung erhielt ich hieraus das Salz zurück. Entsprechend bekam ich aus den p-Brom- und 3, 4-Dichlor-substitutierten Salzen farblose Basen. Im Vakuum über Phosphorpentoxyd verloren die Substanzen ihr Krystallwasser und ihre Analysen bestätigten die Annahme, daß es sich hier um Enolbetaine handelte. Nur die Nitroverbindungen hielten noch ⅓ Mol. Wasser zurück.



Die Farbigkeit der mit Nitrogruppen substituierten Enolbetaine findet ihre Deutung durch eine Nebenvalenzbeziehung der Nitrogruppe zum Betainstickstoff. Dieser Erklärung gemäß lösten sich die farblosen

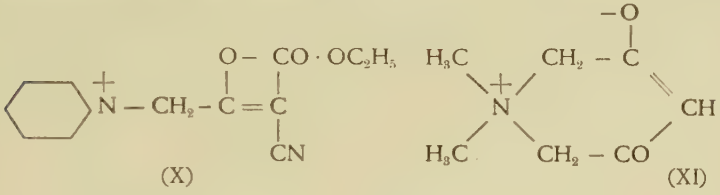
47) H. Rumpel, Arch. Pharmaz. *237*, 222 (1899); vgl. auch Dunn u. Stevens, C. *1934* II, 765.

48) Siehe Seite 4.

Betaine in Nitrobenzol mit orangeroter Farbe. Verglichen mit der Farblosigkeit der Salze zeigt sich hier die Ähnlichkeit der koordinativen Ungesättigtheit des Betainstickstoffes mit der des Aminstickstoffes. Auch das m-Nitro-phenacyl-methyl-anilin besitzt im Gegensatz zum hellgelben Phenacyl-methyl-anilin orangerote Farbe.

Auffällig war, daß bei den neuen Enolbetainen die von Fr. Kröhnke gefundene „Chloranilreaktion" der Pyridiniumenolbetaine ausblieb[49]).

Die in der Literatur beschriebenen Enolbetaine von E. Benary[50]) (X) und von Ch. Gustafsson[51]) (XI) entsprechen in ihren Eigenschaften vollständig den Betainen.



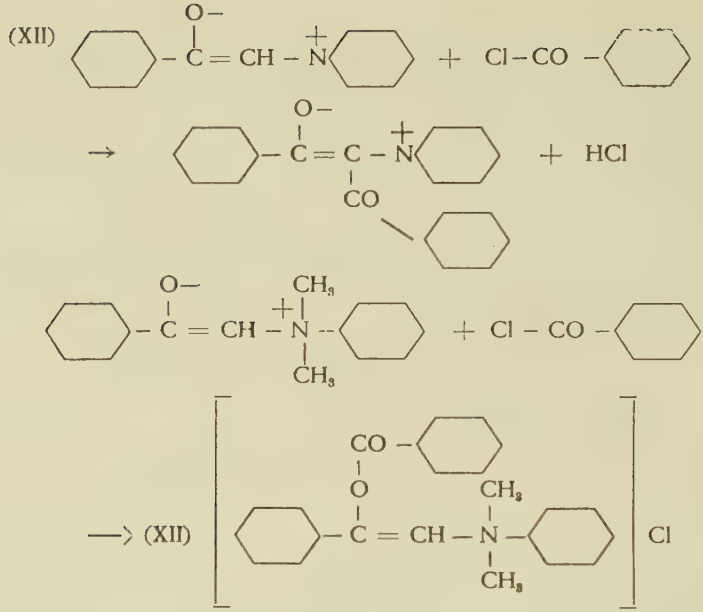
(X) (XI)

Die neuen Ammonium-enolbetaine sind jedoch mehr den „Methin-Enolbetainen" von F. Kröhnke und H. Kübler[52]) an die Seite zu stellen. Im Unterschied zu letzteren zeigen sie eine verminderte Reaktionsfähigkeit der Methingruppe; entsprechend der bei der C-Acylhydrolyse gefundenen Regel. Dort habe ich die Aktivierung des Wasserstoffs auf die Wirkung der —N=C— Doppelbindung des Pyridiniumrestes zurückgeführt. Das Ausbleiben der Chloranilreaktion bedeutet, daß letztere keine allgemeine Reaktion auf Enolbetaine ist. Sie wird also eingeschränkt auf solche Methin-enolbetaine, bei denen durch den aromatischen Charakter des Ringsystems der Base eine Auflockerung des Wasserstoffs der benachbarten Methingruppe erfolgt. Die Chloranilreaktion weist also nur auf die Reaktionsfreudigkeit des Methinwasserstoffs hin. Den wesentlichen Unterschied der Ammonium methin-enolbetaine gegenüber den Pyridinium-methin-enolbetainen konnte ich beim Vergleich ihrer Reaktionen mit Säurechloriden erkennen. Die Pyridinium-methin-enolbetaine ergeben hierbei C-acylierte Enolbetaine[53]).

Bei den Ammonium-methin-enolbetainen erfolgte mit Benzoylchlorid völlig andersartige Reaktion. Der Benzoylrest verband sich mit dem Sauerstoff, und ich erhielt O-benzoylierte Ammoniumsalze (XII).

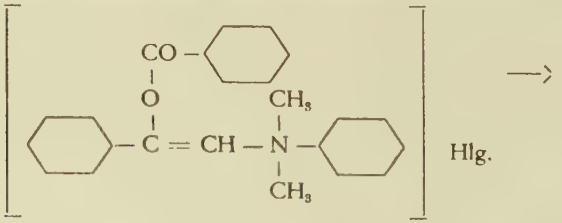
---

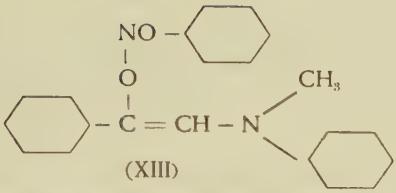
49) B. *68*, 1182 (1935).
50) B. *41*, 2400 (1908.)
51) B. *70*, 1591 (1937).
52) B. *70*, 538 (1937).
53) F. Kröhnke, B. *70*, 1114 (1937).



Diese auch bei 0° schnell verlaufende Reaktion läßt die Formulierung als Enolbetaine als zutreffend erscheinen. Die erhaltenen Ammoniumsalze konnte ich in Sulfate, Bromide und Perchlorate umwandeln und aus Wasser umkrystallisieren. Damit war das Vorliegen einer Benzoylchlorid-molekülverbindung ausgeschlossen. Mit Alkalien erhielt ich unter Hydrolyse der O-Benzoylbindung aus dem neuen Ammoniumsalz die angefügte Benzoesäure und das Ausgangsbetain zurück.

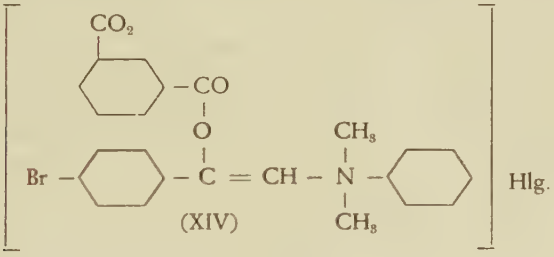
Bei dem Versuch, die neuen Salze zu trocknen, erfolgte sehr leicht die für die Halogenide der Ammoniumsalze charakteristische Spaltung in Alkylhalogenid und das freie tertiäre Amin. Ich erhielt auf diese Weise die bisher unbekannten O-Acyl-phenacyl-dialkyl-amine (XIII).



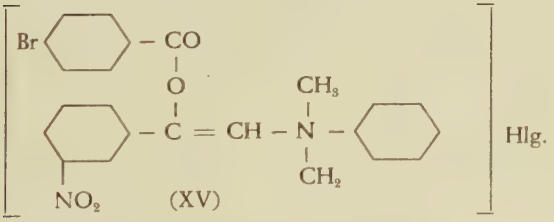


(XIII)

Die Sulfate verloren selbst beim höheren Erhitzen im Vakuum nur ihr Krystallwasser. Durch Herstellung zweier Salze, bei denen die Acylreste wechselseitig vertauscht waren, konnte ich einen Beweis für die verschiedene Bindung der Reste bringen. Es wurden das (O-m-Nitro-benzoyl-)p-brom-phenacyl-(XIV) und das (O-p-Brom-benzoyl-)m-nitro-phenacyl-dimethyl-phenyl-ammoniumsalz hergestellt (XV). Die erhaltenen Salze waren nicht identisch. Die Enoldoppelbindung konnte weder durch Bromanlagerung noch durch Hydrierung nachgewiesen werden.



(XIV)

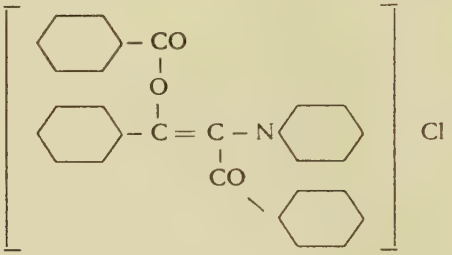


(XV)

Die von F. Kröhnke und H. Schmeiß gefundene Aufklärung der Pikrylchlorid- und Chloranil-reaktion als Umsetzung unter Substitution des Methinwasserstoffes zeigt, daß der aktivierte Wasserstoff hierzu Voraussetzung ist[54]). Pikrylchlorid und Chloranil könnten unter den gleichen Bedingungen mit dem Ammonium-methin enol-betainen O-Derivate bilden. Diese dürften keine intensive Farbe besitzen. Tatsächlich erhielt ich aus dem p-Brom-ammonium-enolbetain mit Pikrylchlorid ein schwach gelbliches Salz[55]).

54) B. *70*, 1728 (1937).
55) Siehe Dissertation H. Schmeiß, Berlin 1938.

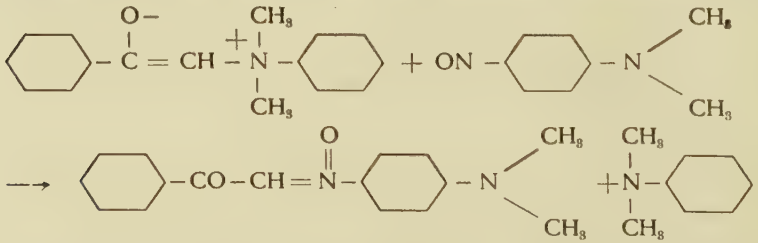
Wenn in den Pyridinium-methin-enolbetainen die Methingruppe substituiert ist, müßte auch hier Reaktion am Sauerstoff erfolgen. So gelang es mir bei Umsetzung von Dibenzoyl-methyl-pyridinium-enolbetain mit Benzoylchlorid das entsprechende O-benzoylierte Salz zu erhalten (XVI).



Hiermit war es gelungen, zum ersten Mal eines der *w*-substituierten Pyridinium-enolbetaine zur Reaktion zu bringen.

Mit Alkali erhält man ebenfalls neben der wieder abgespaltenen Benzoesäure das Ausgangsbetain zurück. Analog gelang auch die Umsetzung mit den in der Methingruppe durch Methyl- und Phenylresten substituierten Betainen. Nach dem Trocknen sind die Salze gelb gefärbt. Dies findet durch die Vermehrung der konjugierten Bindungen seine Erklärung.

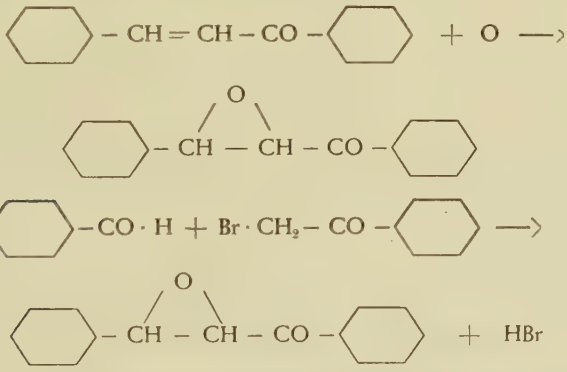
Aber auch der Methinwasserstoff der neuen Ammoniumenolbetaine läßt sich durch Reaktionen nachweisen. Die Pyridinium-methin-enolbetaine bilden leicht mit p-Nitroso-dimethylanilin selbst bei tiefer Temperatur Ketonitrone[56]). Mit den Ammonium-methin-enolbetainen erfolgte die gleiche Reaktion erst bei längerem Erwärmen auf 50°.



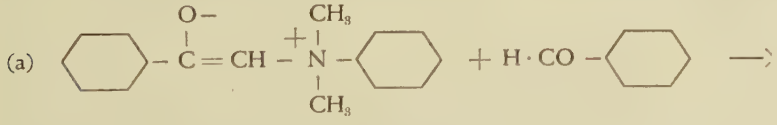
Ebenso wie sich hier der Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung mit Nitrosoverbindungen zeigt, so charakteristisch sind auch für die Ammonium-methin-enolbetaine die Reaktionen mit Aldehyden. Unter Abspaltung von Dimethylanilin entstanden hierbei farblose, neutrale Körper. Die leichte Abspaltbarkeit des Dimethylanilins ist für die hergestellten Ammoniumenolbetaine charakteristisch.

56) F. Kröhnke u. E. Börner, B. *69*, 2006 (1936).

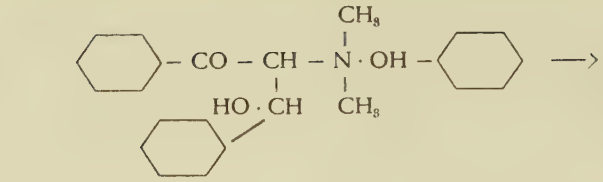
Erwärmte ich eine wässrige Lösung eines Ammonium-methin-enolbetains auf 60°, so zersetzte sich dieses unter Trübung der Lösung und Abscheidung des gesamten Dimethylanilins. Der Phenacalrest polymerisierte sich hierbei zu einem amorphen Körper. Diese Selbstzersetzung der Ammoniumenolbetaine läßt für ihre Reaktionen zwei Deutungsmöglichkeiten zu. Entweder die Reaktion setzt an dem Betain direkt ein, oder entsprechend der Zersetzung reagiert der Reaktionspartner mit dem abgespaltenen Rest. Für die Pyridinium-methin-enolbetaine ist ohne Zweifel bei ihren Reaktionen mit Aldehyden und Nitrosoverbindungen der erste Reaktionsverlauf anzunehmen. Die aus der Umsetzung der Ammoniumenolbetaine mit Aldehyden entstandenen Körper zeigten der Formel und den Eigenschaften nach das Verhalten von Oxydoketonen. Derartige Verbindungen sind von Weitz und Scheffer[57]) und Widman hergestellt und untersucht worden. Nach der einen Methode werden α,β-ungesättigte Ketone mit alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung behandelt. Die zweite Herstellungsart beruht auf der Reaktionsfähigkeit des Bromacetophenons mit Aldehyden in alkalischer Lösung.

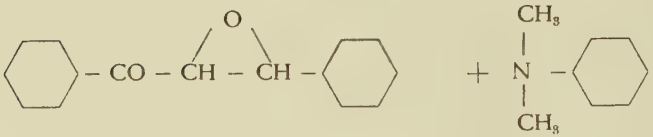


Auffallend ist die Ähnlichkeit der Reaktionsweise der Ammonium-methin-enolbetaine mit der des Bromacetophenons. Entsprechend der Annahme von Bodforss[58]) wäre die Reaktion auf zwei Arten zu erklären. Entweder es findet zunächst Kondensation statt mit nachfolgender Abspaltung von Dimethylanilin (a) oder es tritt zwischendurch das freie Phenacalradikal auf (b).

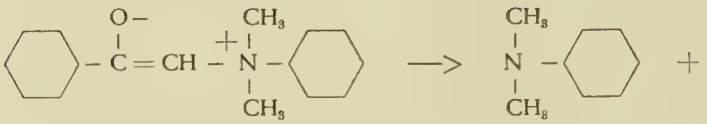


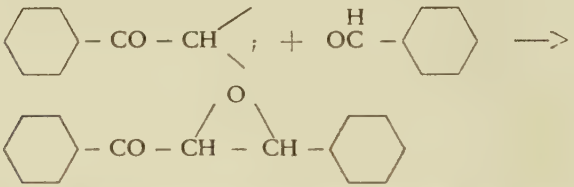
57) B. *54* II, 2327 (1921); Widman, B. *49*, 477.
58) B. *51*, 195.





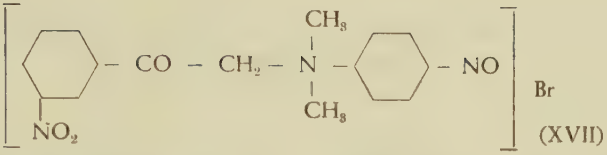
(b)





Die aus meinen Ammonium-methin-enolbetainen und Aldehyden erhaltenen Körper ergaben analysiert die einem Diketon entsprechende Bruttoformel. Sie waren aber unlöslich in Natronlauge und gaben mit Eisen(3)chlorid-lösung keine Färbung. Wie die untersuchten Oxydoketone machten sie dagegen aus Eisessig-Kaliumjodid-lösung Jod frei und gaben mit konzentrierter Schwefelsäure Färbungen. Von den umgesetzten Aldehyden reagierte der m-Nitro-benzaldehyd am leichtesten. Benzaldehyd und Piperonal lieferten dagegen sehr geringe Ausbeuten. Die Piperonalverbindung zeigte mit konzentrierter Schwefelsäure die intensivste Färbung. Mit Bromal und Chloral trat keine Reaktion ein, weil die Alkalität der Lösung Zersetzung der Aldehyde bewirkte. Versuche von Reaktionen des Bromals und Phenylglyoxals mit Pyridiniumenolbetainen mit ungeklärten Ergebnissen werden zum Schluß beschrieben.

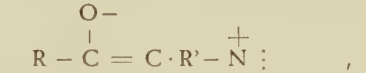
Ähnlich der Bildung von Oxydoketonen aus Bromacetophenon und Aldehyden wäre die Entstehung von Ketonitronen aus Bromacetophenon und Nitrosoverbindungen denkbar. m-Nitro-brom-acetophenon ergab mit p-Nitroso-dimethylanilin tatsächlich die Bildung des entsprechenden Ketonitrons. Dieser Versuch ist aber nicht eindeutig, weil hierbei wahrscheinlich ein Phenacyl-ammoniumsalz auftritt (XVII). Der gleiche Versuch mit einer von Aminogruppen freien Nitrosoverbindung steht noch aus.



(XVII)

Daß Kondensationsreaktionen von Phenacylverbindungen durch eine tertiäre Aminogruppe nicht begünstigt werden, zeigten Versuche Phenacyl-methyl-phenyl-amin mit Aldehyden und Nitrosoverbindungen umzusetzen. Das Amin reagierte weder mit m-Nitro-benzaldehyd noch mit p-Nitrosodimethylanilin.

Die bisher untersuchten Eigenschaften der Enolbetaine mit in β-Stellung zum Stickstoff befindlicher Enolgruppe und mit in α-Stellung befindlicher substituierter oder unsubstituierter Methingruppe, also des Typus:



führen zu einer Einteilung in drei Gruppen.

1. „Cyclammonium-methin-enolbetaine".

Enolbetaine, bei denen der Stickstoff cyclisch aromatisch gebunden ist mit unsubstituierter Methingruppe.

2. „Ammonium-methin-enolbetaine".

Enolbetaine, bei denen der Stickstoff an keiner Doppelbindung beteiligt ist.

3.

Enolbetaine, bei denen der Stickstoff cyclisch aromatisch gebunden ist mit substitutierter Methingruppe.

Charakteristisch sind die folgenden Eigenschaften:

1. Gruppe:

Hier bedingt der aromatisch gebundene Stickstoff im Zusammenhang mit der Enolgruppierung die Farbigkeit. Diese Enolbetaine besitzen reaktionsfreudigen Methinwasserstoff. Sie reagieren daher mit Aldehyden, Nitrosoverbindungen, Verbindungen mit aktiven Halogen u. a. zu entsprechenden C-Verbindungen. Weiterhin wird hierdurch die positive Chloranilreaktion erklärt. Sie reagieren alkalisch und stehen dem Salzcharakter von Betainen am fernsten.

2. Gruppe:

Die hierher gehörenden Enolbetaine sind farblos. Der einfach gebundene Stickstoff bewirkt keine Aktivierung des benachbarten Methinwasserstoffs. Die Chloranilreaktion ist daher in Bezug auf auftretende Farben negativ. Es besteht bei ihnen das Bestreben, die tertiäre Base

Versuchsteil.

3-Nitro-4methyl-phenacyl-pyridiniumbromid: Aus p-Methyl-acetophenon durch Nitrieren[60]) mit Salpetersäure (d 1,52) bei 0°, dann Bromieren in Chloroform und Umsetzen mit Pyridin in Alkohol; aus viel Alkohol schiefe Prismen vom Schmp. 217—218° (unt. Zers.) $C_{14}H_{13}O_3N_2Br$ (337). Ber. Br 23.74. Gef. (kein Verlust) Br. 23.86.

3-Brom-4-methyl-phenacyl-pyridiniumbromid: Aus m-Nitro-p-methyl-acetophenon über die m-Amino-Verbindung[60]), Überführung in das 3-Brom-4-methyl-acetophenon nach Sandmeyer (feine Nadeln aus Alkohol und Wasser vom Schmp. 42°), dann *w*-Bromierung (hexagonale Krystalle aus Alkohol und Wasser, Schmp. 63°) und Umsetzung mit Pyridin wie sonst: Blättchen vom Schmp. 215—217° (Zers.) $C_{14}H_{13}ONBr_2$ (371). Ber. Br (titr.) 21.56. Ger. (kein Verl.) Br 21.75.

Das Enolbetain bildet gelbe, in Wasser wenig lösliche Nadeln.

3,4-Dimethyl-phenacyl-pyridiniumbromid, wie üblich dargestellt, bildet schmale Prismen aus 16 Tln. Alkohol; ziemlich wenig löslich in kaltem Wasser, daraus Blättchen, wohl eines Hydrats. Schmp. 232—233° (unt. Zers.).

$C_{15}H_{16}ONBr$ (306) Ber. Br 26.14 Gef. (kein Verlust) Br 26.07.

2,4-Dimethyl-phenacyl-pyridiniumbromid: Domatische Prismen aus 8 Tln. Alkohol vom Schmp. 210° (unt. Zers.).

$C_{15}H_{16}ONBr$ (306) Ber. Br 26.14 Gef. (kein Verlust) Br 25.90.

2,4,6-Trimethyl-phenacyl-pyridiniumbromid: Entsteht quantitativ aus den Komponenten durch 10-stg. Erhitzen auf 120°. Aus 20—25 Tln. Alkohol Nadeln vom Schmp. 273° (unt. Zers.). Das Perchlorat bildete aus 250 Tln. Wasser Nadeln vom Schmp. 275° (unt. Zers.), auch das Nitrat ist schwer löslich.

2,3,5,6-Tetramethyl-phenacyl-pyridiniumbromid: Acetyldurol wird in Chloroform nur schwierig und nicht einheitlich in *w*-Stellung bromiert; auch die Umsetzung mit Pyridin erfolgt langsam. Ausbeute nur etwa 10—15% d. Th. Zur Reinigung wird mit 20 Tln. Alkohol ausgekocht und aus 30 Tln. Wasser zu schiefen, domatischen Prismen umgelöst; Zers. oberhalb 280°.

$C_{17}H_{20}ONBr$ (334) Ber. Br 23.95 Gef. (kein Verlust) Br 23.94.

Das Enolbetain kommt aus Wasser in federförmig angeordneten, citronengelben Nadeln; aus viel Aceton erhält man gelbe, 6-seitige Blättchen vom Schmp. 190—191°.

60) Ganguly u. Le Fèvre, Journ. chem. Soc. London 1934, 853.

p-Isopropyl-phenacyl-pyridinium-perchlorat: Durch Chromsäure-oxydation des Aethanol-perchlorats[61]: Nadeln aus wässr. Alkohol vom Schmp. 182.5°; Schmp. der durch Spaltung gewonnenen p-Isopropyl-benzoesäure: 117—118°.

p-Methoxy-phenacyl-pyridiniumbromid[62]: Rauten aus 5 Tln. Alkohol vom Schmp. 203—204° (unt. Zers.); aus Wasser lange Nadeln, wohl des Hydrats.

$C_{14}H_{14}O_2NBr$ (308) Ber. N 4.54, Br 25.9 Gef. (kein Verl.) N 4.44 Br 25.7.

Das Perchlorat bildet aus Wasser zentimeterlange Nadeln vom Schmp. 199°. Das Enolbetain, aus konz. wässr. Lösung mit Kaliumcarbonat erhalten, bildet 8- und 6-seitige orangerote Blättchen der Molekülverbindung mit dem Bromid, Schmp. (getr.) 96°.

Ber. für 3 Mol. Enolbetain und 1 Mol. Bromid. $C_{56}H_{53}O_8N_4Br$ (989) C 67.94, H 5.36. Gef. (Verlust bei 20° im Vak. 6%, ber. f. 3 H_2O: 5.1%): C 67.83, H 5.26.

3-Brom-4-methoxy-phenacyl-pyridiniumbromid[62]: Schmale Prismen aus 5 Tln. Wasser, feine Nadeln aus 65 Tln. Alkohol, Schmp. 224—225°. $C_{14}H_{13}O_2NBr_2$ (387) Ber. Br (titr.) 20.86 Gef. (k. Verl.) Br 20.67. Das Perchlorat bildet aus 12 Tln. Wasser Nadeln und Spindeln vom Schmp. 187—189°. Das Enolbetain bildet aus Aceton goldgelbe Nadeln und schmale Blättchen vom Schmp. 97°, beginnende Zers. bei 95°. Schmp. der durch Spaltung mit n-NaOH erhaltenen 3-Brom-4-methoxy-benzoesäure: 214—215°.

o-Methoxy-phenacyl-pyridinium-perchlorat: Erhalten durch Oxydation des Aethanol-perchlorats (domatische Prismen aus 10 Tln. Wasser vom Schmp. 189—190°) mit 2 Aequivalenten Chromsäure neben reichlich Ausgangsstoff: Isolierung über das Enolbetain, das mit Chloroform abgetrennt und, da das Bromid ölig blieb, ins Perchlorat übergeführt wurde; verwachsene Prismen aus Wasser vom Schmp. 175°.

p-Phenoxy-phenacyl-pyridiniumbromid: Die *w*-Bromierung des p-Phenoxy-acetophenons erfolgte in viel Chloroform bei tiefer Temparatur durch tropfenweise Zugabe einer Brom/Chloroformlösung. Das Salz bildet aus 4—5 Tln. Wasser schmale, zugespitzte Prismen. Aus 5 Tln. Alkohol mit wenig Aether kommen Nadeln Schmp. 168—170°.

$C_{19}H_{16}O_2NBr$ (370) Ber. Br. 21.62 Gef. (verliert. bei 80° getrocknet 1 Mol. H_2O = 4.6%) Br. 21.37.

Das Enolbetain kommt zunächst ölig; aus Aceton mit etwas Petrol-

---

61) B. *67*, 663 (1934).
62) B. *70*, *874* (1937) Anm. 54.

abzuspalten. Sie reagieren langsam mit Nitrosoverbindungen und mit Aldehyden. Mit Verbindungen, die aktives Halogen enthalten, bilden sie O-Derivate. Ihre Lösung reagiert alkalisch.

3. Gruppe:
Diese Enolbetaine nähern sich in ihrem Verhalten am meisten dem Betaincharakter. Ihre Farbigkeit wird ebenso wie die der Enobetaine der ersten Gruppe erklärt. Mit Chloranillösung tritt keine Färbung auf und ihre Reaktion ist neutral[59]). Eine Reaktion mit anderen Substanzen kann nur unter Bildung von O-Derivaten erwartet werden.

Zusammenfassung.

Die in meiner Arbeit gestellte Aufgabe zur Aufklärung der wechselseitigen Beeinflussung des Ammoniumrestes und der Phenacylgruppierung beizutragen, hat neben Einzelergebnissen auch zur Auffindung allgemeiner Übersichtspunkte geführt.

Die Ergebnisse sind die folgenden:

1. Es wird gezeigt, daß die „Säurespaltung" der Acalkyl-cyclammoniumsalze durch ihren einheitlich klaren Verlauf als Modellreaktion für die bekannten Säurespaltungen zu gelten hat. Sie wird daher zur quantitativen Erforschung der Beeinflussung der Reaktion durch Substituenten hervorragend geeignet sein.

2. Die Spaltbarkeit der Acalkyl-cyclammoniumsalze im Gegensatz zu der Unspaltbarkeit anderer Phenacyl-ammoniumsalze wird als Auswirkung ihrer —N = C— Doppelbindung erklärt. In Analogie hierzu wird eine Verallgemeinerung für andere Doppelbindungen an Literaturbeispielen erkannt. Entsprechend werden Kondensationsreaktionen an der benachbarten Methylengruppe erklärt.

3. Bei der gefundenen sterischen Hinderung der Spaltung durch o-Substituenten wird auf die durch in α-Stellung angefügte Ringe hervorgerufene Behinderung hingewiesen.

4. Es wird die Wirkung der Alkyl- und der Acalkyl-substitution der benachbarten Methylengruppe auf die Spaltung gezeigt.

5. Die Spaltbarkeit der Phenacylpyridinium-bromide und -jodide durch Wasserstoffsuperoxyd wird gefunden und erklärt.

6. Es wird die Herstellung von N-Phenacyl-α-pyridon beschrieben.

7. Die alkalische Abspaltung von Benzoesäure aus Phenacyl-ammoniumsalzen wird als Sekundär-reaktion eines Spaltproduktes erklärt.

8. Es werden Ammonium-methin-enolbetaine hergestellt und untersucht. Mit Säurechloriden werden hieraus O-acylierte Ammoniumchloride erhalten. Letztere ergeben bei der thermischen Zersetzung O-

59) Bei den ω-alkylierten Enolbetainen sind keine Angaben über die neutrale Reaktion gemacht.

acylierte Acyl-amine. Mit p-Nitroso-dimethylanilin werden Ketonitrone erhalten und Aldehyde ergeben Oxydoketone.

9. O-acylierte *w*-substituierte Phenacyl-pyridiniumsalze werden hergestellt.

10. Es wird gezeigt, daß die tertiäre Aminogruppe auf die benachbarte Methylengruppe nicht aktivierend wirkt.

Zum Schluß werden die von F. Kröhnke und seinen Schülern untersuchten Enolbetaine in drei Gruppen eingeteilt, und ihre Eigenschaften werden nochmals kurz geschildert.

äther gelbe, lange Nadeln und kurze, 6-seitige Prismen, vielleicht nicht einheitlich. Schmp. (aus Aceton) 105—108°.

p-Nitro-phenacyl-pyridiniumbromid: Chromsäure-Oxydation des Aethanol-perchlorats (Blättchen vom Schmp. 139—140°) lieferte in 1½ Stdn. in 65-proz. Ausbeute das Perchlorat (schmale, 6-seitige Prismen vom Schmp. 185—186°) neben etwas p-Nitrobenzoesäure. Das über das Enolbetain erhaltene Bromid bildet aus Wasser und aus Alkohol schmale Blättchen vom Schmp. 245—247° (unt. Zers.)

$C_{13}H_{11}O_3N_2Br$ (323) Ber. Br 24.74 Gef. (kein Verlust) Br 25.10[63]).

m-Chlor-phenacyl-pyridinium-perchlorat: Durch, Oxydation des Aethanol-perchlorats[64]) mit 2 Aequivalenten CrO_3 in 45 Minuten in 90-proz. Ausbeute erhalten; bildet 6-seitige Tafeln aus 100 Tln. Wasser vom Schmp. 198—199°. Das über das Enolbetain erhaltene Bromid bildet aus 8 Tln. Alkohol mit etwas Äther kleine, häufig zweigförmig verwachsene Prismen. Zer. um 250°.

$C_{13}H_{11}ONClBr$ (312,5) Ber. Br 25.60 Gef. (kein Verlust) Br 25.75.

o-Chlor-phenacyl-pyridinium-perchlorat: Aus dem Aethanol-perchlorat (vielfach verwachsene Krystalle vom Schmp. 204—205°) durch Oxydation mit Chromsäure in ¾ Stdn. in 90-proz. Ausbeute erhalten; bildet aus 25 Tln. Alkohol kurze zu Stäbchen verwachsene Krystalle vom Schmp. 176—177°. Das über das Enolbetain dargestellte Bromid bildet aus Alkohol zugespitzte, domatische Prismen vom Schmp. 211° (unt. Zer.).

$C_{13}H_{11}ONlBr$ (312,5) Ber. Br 25.60 Gef. (kein Verlust) Br 25.50.

o-Brom-phenacyl-pyridiniumbromid: Aus o-Bromacetophenon; schiefe Prismen und sternförmige Aggregate aus 20 Tln. Alkohol, ziemlich leicht löslich in Wasser; Chloranil- und Pikrylchlorid-Reaktion normal; Schmp. 213° (unt. Zers.).

$C_{13}H_{11}ONBr_2$ (357) Ber. Br 22.41 Gef. (kein Verlust) Br 22.80 (titr.).

Das Enolbetain ist, wie bei fast allen o-substituierten Verbindungen, leicht löslich in Wasser.

2.5-Dichlor-phenacyl-pyridinium-perchlorat: Aus dem Aethanolperchlorat mit Chromsäure erhalten; bildet aus 100 Teilen Wasser rechteckige Blättchen vom Schmp. 237—238°. Bromid (über das Enolbetain): aus 10 Tln. Wasser prismatische Nadeln vom Schmp. 271° (unt. Zers.).

$C_{13}H_{10}ONCl_2Br$ (347) Ber. Br 23.05 Gef. (kein Verlust) Br 23.16.

1-(2'.6'-Dichlor-phenyl)-2-pyridiniumperchlorat-

63) Der Umschlagspunkt bei der Titration läßt sich hier und in anderen Fällen besser erkennen, wenn man zunächst 80—90% der ber. Menge n/10—$AgNO_3$, dann erst Kaliumchromat-indicator zufügt.

64) B. *67*, 663 (1934).

äthanol-(1): Aus dem Bromid[65]). Feine Nadeln aus Wasser vom Schmp. 283—284°. Mit Chromsäure oxydiert erhält man

2.6-Dichlor-phenacyl-pyridinium-perchlorat: Sehr schwer löslich in Wasser, daraus Polyeder und rhombische Tafeln, die sich über 280° zersetzen. Das Bromid (über das Enolbetain) bildet aus 50-proz. Alkohol derbe, 6-seitige Tafeln von dem Schmp. 280—281° (unt. Zers.). Beim Kochen mit Wasser tritt ein kresolartiger Geruch auf.

$C_{13}H_{10}ONCl_2Br$ (347) Ber. C 44.95 H 2.88 Gef. C 44.62 H 2.73.

(Beim Titrieren mit n/10-$AgNO_3$ wird mehr Halogen gefunden, als dem Bromgehalt entspricht; es wird also offenbar ein Teil des o-ständigen Chlors dabei herausgenommen).

N-(1-Acetyl-äthyl)-pyridiniumbromid: Aus Brom-äthyl-methylketon und Pyridin. Aus Alkohol u. Äther schmale hygroskopische Blättchen vom Schmp. 143—144°.

$C_9H_{12}ONBr$ (230) Ber. Br 34.78 Gef. Br 34.50.

N-Phenacyl-(3-brom-pyridinium)-bromid: Durch ½-stdg. Erhitzen von 2 g 3-Brom-pyridin in 10 ccm Alkohol mit 2,5 g Brom-acetophenon in 80-proz. Ausbeute; aus 10 Tln. 90-proz. Alkohol domatische Prismen, mäßig löslich in kaltem Wasser.

Chloranil und Pikrylchlorid-reaktion positiv; die Farbtöne werden alsbald schmutzig braun. Schmp. 209—211° (unt. Zers.).

$C_{13}H_{11}ONBr_2$ (357) Ber. Br (titr.) 22.41 Gef. (kein Verl.) Br 22.37.

Das in Wasser schwer lösliche Enolbetain bildet aus Aceton orangebraune, zugespitzte Prismen vom Schmp. 118—119° (unt. Zers.); es ist, wie auch die anderen unten erwähnten Enolbetaine recht beständig beim Aufbewahren.

p-Brom-phenacyl-(3-brom-pyridinium)-bromid: Aus p-Brom-phenacylbromid und 3-Brom-pyridin in viel heißem Alkohol. Aus 20 Tln. Wasser schmale Blättchen und Nadeln. Zers. bei 245,5°. Die Färbungen mit Pikrylchlorid und Chloranil sind normal aber veränderlich.

$C_{13}H_{10}ONBr_2$ (436) Ber. Br (titr.) 18.35 Gef. (kein Verl.) Br 18.46.

Das Enolbetain bildet aus viel Aceton organgegelbe, schmale Prismen und 6-seitige Blättchen vom Schmp. 134—135°. (unt. Zers.).

Die Feststellung der Halbwertzeit war erschwert, weil das Enolbetain ausfiel, doch zeigte der Zeitpunkt des Aufhörens der Chloranil-Reaktion, daß das Salz rascher gespalten wird als das vorerwähnte.

Phenacyl-(2-chlor-pyridinium)-bromid: 1,7 g 2-Chlor-pyridin erhitzte man mit 3 g Brom-acetophenon in 3 ccm Benzol unter Rückfluß 10 Min. auf dem Wasserbade, filtrierte und erhitzte die Mutterlauge weiter; Gesamtausbeute 3,2 g = 70% d. Th. Aus gewöhnlichem Alkohol erhält man rechteckige Blättchen des Monohy-

65) Dissertat. Joh. Wolff, Berlin 1936.

drats vom Schmp. 179° (Ber. C 47.20, H 3.93. Gef. C 47.70, H 3.90) bei 80° im Vak. tritt nur der ½ Mol. Wasser entspr. Verlust (2.7%) ein; aus Wasser kommt die Verbindung mit 1½ Mol. Wasser. Die wässrige Lösung reagiert neutral, nach 1-stdg. Kochen aber sauer. Beim Versetzen von 1 Mol. des Salzes in Wasser mit 2 Mol Alkali beobachtet man zunächst Gelbfärbung, die aber bald verschwindet, indem sich quantitativ das N-Phenacyl-α-pyridon ausscheidet. Dieses bildet aus Alkohol oder viel Wasser lange, geschmacklose Nadeln vom Schmp. 154,5°; die Substanz wird in n-Natronlauge mit festem Chloranil zunehmend grün.

$C_{13}H_{11}O_2N$ (213) Ber. C 73.24, H 5.16 Gef. C 73.18, H 5.33.

Das Perchlorat bildet 6-seitige Blättchen und Tafeln von stark saurer Reaktion, Schmp. 131°, Sintern ab 125°; aus heißem Wasser krystallisieren infolge Dissoziation wieder die Nadeln des Pyridons.

Phenacyl-pyridiniumbromid und Wasserstoffsuperoxyd: 2,8 g Bromid werden in 10 ccm 30 proz. H_2O_2 unter Rühren gelöst; danach beginnt sogleich Krystallisation prismatischer Nadeln, die auf einem Glasfilter abgenutscht und auf Ton getrocknet werden. Schmp. 70°. (Unter Aufschäumen und Gelbfärbung).

$C_{13}H_{12}ONBr$ & H_2O_2 (312) Ber. C 50.0 H 4.49 Gef. C 50.1 H 4.80.

Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man zunächst Oktaeder vom Schmp. 94—95° (Molekülverbindung?); weiteres Umkrystallisieren läßt den Schmp. bis zu dem des Phenacyl-pyridiniumbromids ansteigen; erwärmt man das H_2O_2-Produkt kurz auf 60°, so läßt sich Methylen-bis-pyridiniumbromid nachweisen. Wurden 1,4 g Phenacylpyridiniumbromid mit 7 ccm 15-proz. Wasserstoffperoxyd gekocht, so war die Chloranil-Reaktion nach 10 Min. negativ; es wurden 570 mg Benzoesäure (93% d. Th.) erhalten. Analog wurden andere Phenacylsalze gespalten. Pyridin wurde als Pikrat nachgewiesen. (420 mg). Die Umsetzung des Phenacyl-pyridiniumbromids mit H_2O_2 erfolgt sicher über die ω-Brom-Verbindung; denn ω-Brom-phenacyl-pyridinium-bisulfat (Schmp. 165—167° unter Aufschäumen) lieferte mit Wasserstoffperoxyd die gleichen Zersetzungsprodukte neben Brom.

500 mg ω-Methyl-phenacyl-pyridiniumbromid wurden mit 2 ccm Wasser und 5 ccm Wasserstoffperoxyd (30%) ¼ Stde. gekocht; es konnten nur 80 mg Benzoesäure isoliert werden; der Rest war unverändert.

500 mg Phenacyl-pyridinium-chlorid in 3 ccm Wasser und 8 ccm Wasserstoffperoxyd (30%) wurden ½ Stde. unter Rückfluß erhitzt. Es ließen sich nur 30 mg Benzoesäure isolieren, der Rest war Ausgangsstoff. Nach Zufügen von einem Mol. Kaliumbromid erfolgte rasch quantitative Spaltung.

Phenacyl-pyridiniumsulfat: Aus dem Bromid mit Silbersulfat, Eindampfen, Aufnehmen mit Alkohol und Fällen mit Äther;

derbe 6-seitige Krystalle vom Schmp. 236°; die Substanz wird beim Erhitzen mit Alkohol wohl infolge Dissoziation gelb.

Phenacyl-pyridinium-bisulfat: Aus dem neutralen Sulfat mit 1 Mol. Schwefelsäure oder einfacher aus dem Bromid durch Erwärmen über freier Flamme mit 5-n Schwefelsäure unter Verjagen der Bromwasserstoffsäure; Drusen von Prismen und Schmp. 203 – 204°. Reaktion gegen Lackmus stark sauer; mit 1 Mol. n-NaOH entsteht das neutrale Sulfat.

m-Nitrophenacyl-dimethyl-phenyl-ammoniumbromid: Man vereint 7,32 g m-Nitro-phenacylbromid mit 3,63 g Dimethylanilin: Rotfärbung, vielleicht infolge Bildung einer Molekülverbindung; beim Erwärmen auf 50° geht das Bromketon in Lösung, die Rotfärbung verschwindet hierbei. Nach 90 Min. bei 50° ist die Reaktionsmasse glasartig erstarrt. Man löst in 7 Tln 90-proz. Alkohol. Beim Erkalten krystallisiert das Salz. Durch Ätherzugabe erhält man eine weitere Fraktion. Ausb. 9,6 g = 88% d. Th. Aus 35 Tln. Alkohol derbe, domatische Prismen vom Schmp. 154° (Braunfärbung und Aufschäumen); mäßig löslich in kaltem Wasser.

$C_{16}H_{17}O_3N_2Br$ (365) Ber. Br 21.92 Gef. (kein Verlust) Br 21.92.

Das Perchlorat bildet 6-seitige Blättchen vom Schmp. 192° Das Sulfat (aus dem Betain mit Schwefelsäure) bildet aus Alkohol derbe, domatische Prismen, Schmp. 227°, das Chlorid aus Alkohol Rhomboeder, Schmp. 132—133°.

Enolbetain: 3 g Salz werden in 15 ccm Wasser durch Erwärmen gelöst. Man kühlt nun auf etwa 20° ab, schüttelt mit 2 ccm Äther und versetzt mit 10 ccm n-Natronlauge. Beim Abkühlen auf 0° kommen aus der orangefarbenen Lösung beim Reiben (besser Animpfen) orangefarbene, flache, schräg abgeschnittene Prismen. Nach dem Ausschütteln der Mutterlauge mit Chloroform ist die Ausbeute praktisch quantitativ; Reinigung durch Lösen in Aceton und Ausfällen mit Äther. Chloranilreaktion negativ. Schmp. 74—75°. Verlust bei 20 über P_2O_5 in 24 Stdn. 8,8%, ber. für 1,66 Mol. H_2O: 9,3%

$C_{16}H_{16}O_3N_2$ (284) & $^1/_3$ H_2O Ber. C, 66,2, H, 5.7 Gef. C, 66.5 H, 6.0.

Über Calciumchlorid bei 20° getrocknet entspricht die Substanz der Formel des Monohydrats: Ber. C 63.57 H 5.95 Gef. C 63.11 H 6.06.

O-Benzoyl-m-nitrophenacyl-dimethyl-ammonium-chlorid: 300 mg des m-Nitro-enolbetains in 5 ccm Chloroform werden mit 0,12 ccm Benzoylchlorid versetzt; Petroläther oder Äther fällen quantitativ prismatische Nadeln des Salzes. Schmp. 128° (stark von der Art des Erhitzens abhängig; 90° Gelbfärbung. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Wasser; Reaktion neutral; zersetzt sich beim Aufbewahren.

$C_{23}H_{21}O_4N_2Cl$ u. H_2O (424) Ber. Cl 8.02 Gef. Cl 8.12 (titr.).

Die C,H-Analyse stimmt besser auf das Salz u. 1½ H_2O: Ber. C 61.2 H 5.32 Gef. C 61.5 H 5.27.

Das Sulfat bildet aus 100 Tln. Alkohol rhombische Blättchen, Schmp. 178—179° (Sintern und Grünfärbung ab 155°).

O-Benzoyl-m-nitrophenacyl-methylanilin: Beim Versuch, obiges Salz zu entwässern, findet gleichzeitig thermische Zersetzung statt; Verlust über P_2O_5 in 12 Stdn. bei 37°: 14,6%, ber. für CH_3Cl u. H_2O: 15,4%. Ausb. theoret.; aus 20 Tln. Alkohol orange, derbe Prismen, leichtlöslich in Aceton und Benzol, Schmp. 114—115°.

$C_{22}H_{18}O_4N_2$ (374) Ber. C 70.59 H 4.55 Gef. C 70.31 H 4.70.

O-p-Brombenzoyl-m-nitrophenacyl-dimethyl-phenyl-ammoniumchlorid: 300 mg des m-Nitro-enolbetains in 5 ccm Chloroform werden mit 220 mg p-Brom-benzoylchlorid versetzt; Äther fällt prismatische Nadeln. Reinigung aus Alkohol u. Äther. Schmp. 112° (Gelbfärbung ab 100°, Aufschäumen); recht zersetzlich.

$C_{23}H_{20}O_4N_2ClBr$ (503) u. H_2O Ber, Cl 6.80 Gef. Cl 6.75 (titr.).

O-p-Brombenzoyl-m-nitrophenacyl-methyl-anilin: Durch 1-stdg. Erhitzen obigen Salzes im Vak. über P_2O_5 auf 95° entsteht unter Verlust von Wasser und Methylchlorid das Amin; aus Alkohol kurze, schiefe, gelbe Prismen, Schmp. 119°.

$C_{22}H_{17}O_4N_2Br$ (453) Ber. C 58.3 H 3.8 Gef. C 58.0 H 4.1.

m-Nitrobenzoyl-N-(p-dimethylamino-phenyl)-nitron: 300 mg des obigen m-Nitro-enolbetains und 150 mg p-Nitroso-dimethylanilin, in je 5 ccm Alkohol gelöst, werden vermischt und 25 Min. auf 50° erwärmt. Nach Zugabe von 5 ccm Wasser werden 225 mg rote Nadeln abfiltriert (72% d. Th.), Schmp. 99,5°; Verlust bei 37° in 24 Stdn. 6%, ber. für 1 H_2O: 6,1%. Aus 10 Tln. Alkohol kommen braune Nadeln der wasserfreien Form, Schmp. und Misch-Schmp. mit dem aus dem entsprechenden Pyridiniumsalz hergestellten Körper: 127—128°.

$C_{16}H_{15}O_4N_3$ (313) Ber. C 61.34 H 4.8 Gef. C 61.10 H 5.0.

m-Nitrobenzoyl-m-nitrophenyl-(1,2)-oxydoäthan: Zu 600 mg m-Nitro-enolbetain wird eine Lösung von 350 mg m-Nitrobenzaldehyd in 2 ccm Alkohol getan. Nach 20 Stunden sind 350 mg prismatische Nadeln ausgefallen. Umkrystallisierbar aus wäßrigem Aceton. Schmp. 185°. Wird mit konz. Schwefelsäure gelborange. Ausb. 56%.

$C_{15}H_{10}O_6N_2$ (314) Ber. C 57.32 H 3.18 Gef. C 57.13 H 3.61.

Der gleiche Ansatz wurde mit 300 mg Enolbetain ausgeführt. Die Ausbeute sank hierbei auf die Hälfte. Erhalten 150 mg. Die Mutterlauge enthält Dimethylanilin.

p-Bromphenacyl-dimethyl-phenyl-ammonium-bromid: Man erwärmt die Lösung von 2,8 g p-Brom-phenacylbromid

und 1,2 g Dimethylanilin in 2 ccm Nitromethan 3 Stdn. auf 50°. Aus Alkohol und Äther 3.6 g Salz = 90% d. Th. Derbe Prismen aus 3 Tln. Alkohol vom Schmp. 153°.

$C_{16}H_{17}ONBr_2$ (399) Ber. Br 20.05 Gef. Br (titr.) 20.10.

Das Sulfat bildet aus Alkohol schiefe Prismen vom Schmp. 1,83°.

Enolbetain: 800 mg Salz, in 2 ccm Wasser warm gelöst, kühlt man schnell bis zur beginnenden Wiederausscheidung des Salzes und fügt 3 ccm n-Natronlauge hinzu; beim Kühlen auf 0° unter Reiben fallen 640 mg farblose, gezähnte, rhombische Blättchen aus, Schmp. 78—79°.

Verlust über P_2O_5 in 3 Stdn. bei 20°: 14,1%, ber. für 3 H_2O: 14,5%; Schmp. der getrockneten Substanz: 119° (Zers.) Reinigung aus Aceton u. Äther. Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch.

$C_{16}H_{16}ONBr$ (318). Ber. C 60.37 H 5.03 Gef. 60.40 H 5.1.

O-Benzoyl-p-bromphenacyl-dimethyl-phenyl-ammonium-chlorid: Zu 340 mg p-Brom-enolbetain in 3 ccm Chloroform gibt man 0.12 ccm Benzoylchlorid. Mit Äther fallen 360 mg prismatische Nadeln, Schmp. 117°.

$C_{23}H_{21}O_2NClBr$ (458) u. H_2O Ber. Cl 7,45 Gef. Cl 7,53 (titr.).

Das Sulfat bildet als Monohydrat prismatische Nadeln, Verlust: 3.5% ber. für 1 H_2O: 3.4% dann bei 95° konstant; Schmp. (wasserfrei) 171°. Das Bromid ist schwer löslich in Wasser: prismatische Nadeln, Schmp. 115°.

O-Benzoyl-p-bromphenacyl-methylanilin: durch 1½stdg. Erhitzen eines Dihydrats im Vak. über P_2O_5 unter Verlust von 16,5% (ber. für 2 H_2O u. CH_3Cl = 15,8%) erhalten; aus Alkohol kurze, gelbliche Prismen, Schmp. 131°.

$C_{22}H_{18}O_2NBr$ (408) Ber. C 64.7 H 4.4 Gef. C 65.0 H 4.2.

O-m-Nitrobenzoyl-p-bromphenacyl-dimethyl-phenyl-ammonium-chlorid: 320 mg p-Brom-enolbetain in 3 ccm Chloroform werden mit 185 mg m-Nitro-benzoylchlorid versetzt; es krystallisieren 500 mg des Salzes. Aus Alkohol oder Chloroform u. Äther: 6-seitige Blättchen von neutraler Reaktion. Die Verbindung ist beständiger als das oben beschriebene Isomere, Schmp. 135° (Gelbfärbung und Aufschäumen).

$C_{23}H_{20}O_4N_2ClBr$ (503) u. H_2O Gef. Cl 6.80 Ber. Cl 6.70 (titr.).

Der Verlust beim Trocknen über P_2O_5 bei 95° war der für H_2O u. CH_3Cl berechnete, doch ließ sich das orangefarbene Harz nicht zur Krystallisation bringen.

Einwirkung von p-Nitroso-dimethylanilin: 320 mg p-Brom-enolbetain in 3 ccm und 150 mg p-Nitroso-dimethylanilin in 5 ccm Alkohol werden vereinigt und 30 Min. auf 50° erwärmt: 250 mg Nitron = 72% d. Th. Schmp. und Mischschmp. 129°[66]).

66) B. *69* 2014 (1936) statt 118° auf 129° zu berichtigen.

p - Brombenzoyl - m - nitrophenyl - (1,2) - oxydo - äthan: 350 mg m-Nitrobenzaldehyd, gelöst in 2 ccm Alkohol werden zu 650 mg p-Brom-enolbetain getan. Nach 20-stdg. Stehenlassen bei 20° haben sich 500 mg Krystalle abgeschieden. Umkrystallisierbar aus viel Alkohol. Aus Aceton mit Wasser in langen Nadeln ausfällbar. Unlöslich in Wasser mit Äther. Löslich in Aceton, Benzol. Geschmacklos. Verdünnte Säuren und Laugen bleiben ohne Einfluß. Kochen mit starker Lauge (etwa 5-n) bewirkt Verfärbung und es tritt Geruch nach Acetophenon auf. Die Eisenchloridreaktion ist negativ. Mit konz. Schwefelsäure tritt orange Färbung ein. Schmp. 131°. Ausb. 72%.

$C_{15}H_{10}O_4NBr$ (348) Ber. C 51.72 H 2.9 Gef. C 51.43 H 2.9.

p - Brombenzoyl - p - nitrophenyl - (1,2) - oxydo - äthan: Zu 320 mg p-Brom-enolbetain wird eine Lösung von 150 mg p-Nitro-benzaldehyd in 3 ccm Alkohol getan. Nach 20-stdg. Stehen bei 20° werden 230 mg sechseckige Blättchen erhalten. Ausb. 66%. Umkrystallisierbar aus 110 Tln. Alkohol. Schmp. 163°. Mit konz. Schwefelsäure tritt gelborange Färbung auf. Auch hier enthält die Mutterlauge Dimethylanilin.

$C_{15}H_{10}O_4NBr$ (348) Ber. C 51.72 H 2.9 Gef. C 50.9 H 2.9.

p - Brombenzoyl - o - nitrophenyl - (1,2) - oxydo - äthan: Zu 320 mg p-Brom-enolbetain wird eine Lösung von 150 mg o-Nitro-benzaldehyd in 1 ccm Alkohol getan. Nach 20-stdg. Stehen bei 20° erhält man 165 mg prismatische Nadeln. Löslich in 150 Tln. heißem Alkohol. Konz. Schwefelsäure gibt eine gelborange Färbung. Schmp. 171°.

$C_{15}H_{10}O_4NBr$ (348) Ber. C 51.72 H 2.9 Gef. C 51.14 H 3.2.

p - Methyl - m - nitrophenacyl - dimethyl - phenyl ammoniumbromid: 2.58 g p-Methyl-m-nitrophenacylbromid werden mit 1.2 ccm Dimethylanilin 12 Stunden bei 20° stehen gelassen. Die ursprünglich rotbraune Lösung ist dann zu einem hellbraunen Harz erstarrt. Man löst in Alkohol und fällt mit Äther. Aus 30 Tln. Alkohol derbe, domatische Prismen, Schmp. 131°.

$C_{17}H_{19}O_3N_2Br$ (379) Ber. Br 21.11 Gef. 21.03 (titr.).

Enolbetain: 950 mg Salz in 6 ccm Wasser werden bei etwa 10° mit 3 ccm n-Natronlauge versetzt; bei 0° fallen 750 mg gelbe Blättchen = 95% d. Th. vom Schmp. 86° (trihydrat). Aus Aceton u. Äther enthält die Substanz 2 Mol. Wasser, Schmp. 110°. Verlust im Vak. bei 20°: 8.9% (= 1.66 Mol Wasser); die Farbe wird dabei orange, der Schmp. ist dann 116°.

$C_{17}H_{18}O_3N_2$ (298) u. $^1/_3$ H_2O Ber. C 67.10 H 6.1 Gef. C 67.05 H 6.2.

O - Benzoyl - p - methyl - m - nitrophenacyl - dimethyl - phenyl - ammonium - chlorid: Aus 315 mg p-Methyl-

m-nitro-enolbetain in 4 ccm Chloroform und 0,12 ccm Benzoylchlorid. Äther fällt 460 mg viereckige Blättchen. Schmp. 122° (Aufschäumen und Gelbfärbung).

$C_{24}H_{23}O_4N_2Cl$ (438) u. $\frac{1}{2}$ H_2O Ber. Br 17.89 Gef. Br 17.89 (titr.).

Das Sulfat bildet aus Wasser 6-eckige Blättchen. Schmp. 184° (Grünfärbung). Aus der wäßrigen Lösung des Salzes fällt bei Zugabe der doppelten Menge n-Natronlauge ein Öl, das beim Reiben in die Krystalle des p-Methyl-m-nitro-enolbetains übergeht; aus der Mutterlauge war dann Benzoesäure zu isolieren.

3,4 - Dichlorphenacyl - dimethyl - phenyl - ammoniumbromid: 600 mg 3.4-Dichlor-phenacylbromid werden in 0,3 ccm Dimethylanilin durch leichtes Erwärmen gelöst und dann 12 Stdn. bei 20° stehen gelassen: 730 mg aus Alkohol u. Äther = 85% d. Th.; aus wenig Alkohol domatische Prismen vom Schmp. 141,5°.

$C_{16}H_{16}ONCl_2Br$ (389) Ber. Br 20.57 Gef. Br 20.94 (titr.).

Enolbetain: 360 mg Salz, in 10 ccm Wasser warm gelöst, kühlt man auf etwa 4° ab und gibt 1 ccm n-Natronlauge hinzu: es fallen 320 mg schimmernde, farblose Blättchen, Schmp. 70°. Verlust im Vak. bei 20° über P_2O_5 in 1 Stde.: 14,68% ber. für 3 H_2O: 14,9%. Schmp. (getr.) 115—116° (Rotfärbung). Bromwasserstoffsäure gibt wieder das Ausgangssalz.

$C_{16}H_{15}ONCl_2$ (308) Ber. C 62.33 H 4.9 Gef. C 62.33 H 5.3.

Bei den Versuchen das unsubstituierte Betain herzustellen, wurde ständig nur ein Öl erhalten. Da dieses Öl, aus dem Salz mit normaler Lauge und nachfolgendem Ausschütteln mit Chloroform hergestellt, noch Brom-ionen enthält, wurde es durch Schütteln der wäßrigen Lösung des Salzes mit überschüssigem Silberoxyd hergestellt. Schon nach 2 Minuten ergibt sich hierbei ein bromfreies Öl. (Die beschriebenen Enolbetaine lassen sich ebenfalls mit Silberoxyd herstellen) .Die Reaktion mit p-Nitrosodimethylanilin läßt die Gleichartigkeit mit den substituierten Enolbetainen vermuten.: Zu 100 mg in 5 ccm Alkohol gelöstem p-Nitroso-dimethylanilin werden 200 mg des Öles hinzu getan. Nach 30 Min. bei 50° werden 75 mg (42%) Nitron erhalten. Schmp. u. Mischschmp. 111°.

Es wurden noch folgende Oxydoketone hergestellt:

p-Brombenzoyl-phenyl-(1.2)-oxydo-äthan: Aus 320 mg p-Brom-enolbetain und 0.1 ccm Benzaldehyd in 1 ccm Alkohol werden 150 mg (50%) flache Prismen erhalten. Schmp. 129°. Umkrystallisierbar aus Alkohol. Mit konz. H_2SO_4 intensiv orange.

(1) - p - Brombenzoyl - 3'.4' - Methylendioxy - phenyl - (1.2) - oxydo - äthan: Aus 320 mg p-Brom-enolbetain und 150 mg Piperonal in 1 ccm Alkohol werden 40 mg glänzende Blättchen erhalten. Schmp. 142°. Mit konz. H_2SO_4 intensiv violettrot.

m-Nitrobenzoyl-phenyl-(1.2)-oxydo-äthan: Aus 600 mg m-Nitro-enolbetain und 0,2 ccm Benzaldehyd in 1 ccm Alkohol krystallisieren 40 mg faserige Aggregate. Schmp. 199°. Mit konz. H_2SO_4 gelblich.

Ein analoger Versuch mit 1/1000 Mol. p-Brom-pyridinium-enolbetain und m-Nitrobenzaldehyd lieferte unter intensiver Braunschwarzfärbung der Lösung 200 mg eines amorphen braunen Körpers. Nach dem Wegdunsten des Alkohols trat ein anetholartiger Geruch auf, der auch bei Reduktionsversuchen an den O-Benzoyl-p-Bromphenacyl-dimethyl-phenyl-ammoniumsalzen beobachtet wurde.

O-Benzoyl-(dibenzoyl-methyl)-pyridiniumchlorid: 1 g (Dibenzoyl-methyl)-pyridinium-enolbetain in 5 ccm Chloroform versetzt man mit 1,5 ccm Benzoylchlorid: Erwärmung. Man kocht kurz und fällt mit Äther 1,2 g Krystalle. Aus Alkohol u. Äther prismatische farblose Nadeln von intensiv bitterem Geschmack und kaum saurer Reaktion gegen Lackmus; ziemlich löslich in Wasser. Schmp. (Hydrat) 105°. Verlust bis 65° unter Gelbfärbung: 12%. ber. für 3 H_2O: 10,9%.

$C_{27}H_{20}O_3NCl$ (441,5) u. 3 H_2O Ber. C 65.59 H 5.24 Cl 7.16 Gef. C 65.68 H 5.38 Cl 7.30.

Das Pikrat bildet schiefe, geriefelte Blättchen, das Perchlorat 6-seitige, domatische Prismen; auch Jodid, Bromid, Sulfat, Chromat, Nitrat und Oxalat sind schwer löslich. Mit n-Alkali erhält man aus dem Chlorid das Hydrat des Ausgangsbetains neben Benzoesäure.

O-Benzoyl-ω-methyl-phenacyl-pyridiniumbromid: In einem Schütteltrichter werden 300 mg ω-Methylphenacyl-pyridiniumbromid mit 5 ccm Wasser und 5 ccm Chloroform und 0,18 ccm Benzoylchlorid versetzt. Dann wird mit 1 ccm n-Natronlauge bis zur Entfärbung der Lösung durchgeschüttelt. Aus der mit Natriumsulfat getrockneten Chloroformlösung fallen mit Äther 165 mg prismatische Nadeln. Durch Umfällen aus HBr-haltigem Alkohol mit Äther wird das Bromid-Chlorid-Gemisch völlig in das Bromid übergeführt. Prismatische Nadeln. Schmp. 128°.

Verlust über P_2O_5 in 1 Stunde bei 80° 4.24%. Ber. (1 H_2O) 4.35%.

$C_{21}H_{18}O_2NBr$ (396) Ber. Br 20.20 Gef. Br 20.20.

Das Perchlorat bildet aus Wasser kurze Prismen. Schmp. 118°. (Bei 195° nochmaliges Schmelzen des Harzes) Das ω-Methyl-phenacyl-pyridinium-perchlorat bildet aus Wasser viereckige Blättchen vom Schmp. 140°. Mischschmp. mit obigem Perchlorat etwa 100°.

O-(m-Nitrobenzoyl)-ω-methyl-phenacyl-pyridiniumbromid: Darstellung wie oben; nur statt Benzoylchlorid 220 mg m-Nitrobenzoylchlorid in wenig Chloroform gelöst. Es werden 165 mg des Bromids erhalten. Prismatische Nadeln, Schmp. 137—139°.

$C_{21}H_{17}O_4N_2Br$ (441) u. 1 H_2O Ber. Br 17.44 Gef. Br 17.5 (titr.).

Das Perchlorat bildet aus Wasser kurze Prismen. Schmp. 155 — 157°.

O - (p - Brombenzoyl) - ω - methyl - phenacyl - pyridiniumbromid: Darstellung wie oben; nur 240 mg p-Brom-benzoylchlorid gelöst in wenig Chloroform. Man erhält 270 mg Krystalle. Das Bromid bildet aus wenig Wasser haarfeine Nadeln. Schmp. 156—158°.

$C_{21}H_{17}O_2NBr_2$ (475) u. 1 H_2O Ber. Br 16.25 Gef. 16.54 (titr.). Das Perchlorat bildet aus Wasser flache Quader. Schmp. 158°. 200 mg des Salzes wurden in 5 ccm Wasser gelöst und mit 2 ccm n-Natronlauge versetzt. Die zunächst auftretende Gelbfärbung läßt sofort nach. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure entsteht eine amorphe Fällung, die nach dem Aufkochen unter Hinzufügen von 10 ccm Wasser krystallin wird. Abfiltriert erhält man 80 mg p-Brom-benzoesäure (Schmp. u. Mischschmp. 151°). Durch Ausäthern der Mutterlauge gewinnt man 70 mg Benzoesäure (schwach mit p-Brom-benzoesäure verunreinigt). Schmp. 117°, Mischschmp. 119°.

O - (p - Brombenzoyl) - *w* - phenyl - phenacyl - pyridiumbromid: Darstellung wie oben; aus 240 mg p-Brom-benzoylchlorid und 360 mg Desyl-pyridiniumbromid (u. 1 Benzol.). Aus HBr-haltigem Alkohol fallen mit Aether 400 mg sechsseitige Blättchen. Schmp. 87°. Über P_2O_5 in 1½ Stdn. 12.8% Verlust; ber. f. $5H_2O$ 12.8%. Das noch Krystallbenzol enthaltende Salz sieht gelblich aus. Weiteres 2-stg. Trocknen bei 100° ergibt keinen Verlust. Das Salz schmilzt hierbei zusammen. Mit Wasser wird es wieder farblos. Die Spaltung mit n-Natronlauge ergibt neben p-Brombenzoesäure die roten Nadeln des Desyl-pyridinium-enolbetains.

$C_{26}H_{19}O_2NBr_2$ (537) u. 1 C_6H_6 Ber. Br 15.0 Gef. 12.8 (titr.) (läßt man bei der Herstellung des Salzes die bis zur Trübung mit Aether versetzte alkoholische Lösung über Nacht stehen, so sind 520 mg orangefarbene Krystalle abgeschieden. Diese erweisen sich als ein Gemisch. Löst man 350 mg in 5 Teilen Alkohol, so krystallisieren 100 mg orangefarbene, prismatische Nadeln. Aus der Mutterlauge fällt Äther 200 mg derbe, sechseckige, gelbliche Krystalle.)

Phenacyl-pyridinium-enolbetain und Phenylglyoxal. Werden 5,6 g Phenacyl-pyridiniumbromid und 6 g Phenylglyoxal in 60 ccm Alkohol und 4 ccm Wasser gelöst und bei 0° mit 2 ccm 10-n Natronlauge versetzt, so beginnt nach 40 Minuten die Krystallisation eines roten Körpers. Nach 3 Stunden wird filtriert und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Man erhält 1.6 g rote Na-

deln. Die Mutterlauge scheidet nach 24-stdg. weiterem Stehen und teilweisem Eindunsten 1,4 g farblose Nadeln ab. Die Mutterlauge enthält dann noch Benzoesäureester und Pyridin.

Der erhaltene rote Körper ist unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. In alkoholischer Säure löst er sich unter Salzbildung auf. Durch Laugen ist er aus der Salzlösung wieder auszufällen und reagiert neutral. Schmp. 158°. Titration mit Säure ergibt ein Molekulargewicht von etwa 300. Da sich der Körper als schwer verbrennlich erwies, wurde er mit gepulvertem Bleichromat im Schiffchen verbrannt. Die erhaltenen Werte sind:

C 81.7 H 5.2 N 3.4. Eine Mikroverbrennung lieferte[67]:
C 80.0 H 4.8 N 3.4.

In alkalischem Medium wandelt sich der rote Körper in eine gelbe Substanz um. 0,3 g der roten Nadeln werden in 10 ccm Alkohol mit 1 ccm Piperidin 12 Minuten am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisieren 0,2 g (67 Gew-proz.) derbe, gelbe Krystalle. Schmp. 220°. Umkrystallisierbar aus Pyridin. Die Verbrennung lieferte folgende Werte:

C 80,9 H 4,7 N 3,5 (mikro),
C 80,7 H 5,8 N 3,5 (gewöhnlich).

Trotz des Stickstoffgehaltes zeigt der gelbe Körper keine basischen Eigenschaften. Durch 4stdg. Kochen mit konz. wässrg. Bromwasserstofflösung läßt sich Benzoesäure abspalten. Nimmt man bei der Herstellung des gelben Körpers statt Piperidin n-Natronlauge, so beträgt die Ausbeute nur 50%. Aus der so erhaltenen Mutterlauge läßt sich durch fraktioniertes Ausfällen mit Wasser ein zweiter gelber Körper isolieren. Er bildet aus Alkohol umkrystallisiert Nadeln und enthält ebenfalls Stickstoff. Die Mikrobestimmung seines C,H-Wertes liefert: C 81.95 H 4.8.

Die ausgeführten Untersuchungen des roten Körpers und seines Umwandlungsproduktes lassen keine eindeutige Konstitutionsaufklärung zu.

w-Brom-phenacyl-pyridiniumbromid erleidet leicht Spaltung unter Bildung von Phenylglyoxal[68]. Es ist so verständlich, daß zu einer alkalischen Phenacyl-pyridiniumsalzlösung getane, bromierend wirkende Stoffe die Bildung des roten Körpers, veranlassen.

5.6 g Phenacyl-pyridiniumbromid und 6 g Bromal werden in 50 ccm Alkohol und 3 ccm Wasser gelöst und bei 0° mit 2 ccm 10 n-Natron-

67) Der hier verbrannte rote Körper wurde durch Umfällen mittels Ammoniak gereinigt. Eine alkoholische Ammoniaklösung verwandelt den roten Körper nicht in den gelben Körper.
68) F. Kröhnke, B. *66* 1386 (1933).

lauge versetzt. Nach 40 Minuten beginnt die Krystallisation des roten Körpers. 1 g Ausbeute.

5,6 g Phenacyl-pyridiniumbromid und 5.6 g Dibrom-acetophenon werden in 50 ccm Alkohol und 3 ccm Wasser gelöst und bei 0° mit 2 ccm 10 n-Natronlauge versetzt. Es werden 910 mg des roten Körpers erhalten. Bei einem entsprechenden Versuch mit Dichloracetophenon bildet sich keine Spur des roten Körpers.

1,4 g Phenacyl-pyridiniumbromid und 1,65 g Tetrabrom-methan werden in 10 ccm Alkohol und 1,5 ccm Wasser gelöst und bei 0° mit 0,5 ccm 10 n-Natronlauge versetzt. Nach 12 Stunden ließen sich 70 mg des roten Körpers isolieren. Tetrabrom-methan wirkt so stark bromierend, daß fast das gesamte Pyridiniumsalz in die *w*-Bromverbindung verwandelt wird. So erklärt sich die geringe Ausbeute. Die bromierende Wirkung des Bromals wird an folgenden Beispielen bestätigt:

3 g Bromal und 2.8 g Phenacyl-pyridiniumbromid, gelöst in 3 ccm Wasser wurden 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt.

Nach dem Ausäthern wurden aus der Lösung 500 mg *w*-Bromphenacyl-pyridiniumbromid isoliert. Schmp. 222°. Gab man zu diesem Ansatz Pyridin und erwärmte 1 Minute auf 60°, so bekam man Methylen-bis-pyridiniumbromid. Ausbeute: 80%.

3 g Bromal und 3,6 g Acetophenon werden am Rückflußkühler 40 Min. erwärmt. Nach kurzem Aufkochen mit 3 ccm Pyridin fällen Alkohol und Äther 2.4 g Phenacyl-pyridiniumbromid.

Eine dem roten Körper entsprechende p-Methyl-verbindung läßt sich aus dem p-Methyl-phenacyl-pyridiniumsalz herstellen.

1,5 g p-Methyl-phenacyl-pyridiniumbromid werden in 10 ccm Alkohol und 0,5 ccm 10 n-Natronlauge gelöst. Hierzu wird bei 0° eine Lösung von 1,5 g Phenylglyoxal in 5 ccm Alkohol gegeben. Nach $^5/_4$ Stunden lassen sich 400 mg violettrote Krystalle abfiltrieren. Spitzige, zu Sternen vereinigte Blättchen. Schmp. 161°. Auch dieser Körper läßt sich durch Alkali in eine entsprechende gelbe Verbindung umwandeln. Schmp. 165°. (Läßt man den beschriebenen Versuch bei 20° stehen, oder nimmt man statt 10 n-Lauge 1 n-Lauge, so krystallisieren nach 24 Stunden 900 mg farblose Oktaeder.)

Als Nebenprodukt bei der Herstellung des roten Körpers unter Verwendung von Phenylglyoxal wurde eine farblose Verbindung isoliert. Nur diesen Körper erhält man, wenn man die wässrige Lösung des Phenacyl-pyridinium-enolbetains mit einer ätherischen Phenylglyoxallösung schüttelt. Es scheidet sich hierbei ein gelbliches Harz ab, das nach 24 Stunden fest wird. Es hat sich dann in den farblosen Körper umgewandelt. Die Mutterlauge enthält Pyridin. Der Körper wird gereinigt durch Lösen in Aceton und Ausfällen mit schwach angesäuertem Wasser. Die Verbindung ist löslich in Aceton und Alkohol;

unlöslich in Wasser und Äther. Sie krystallisiert in Nadeln. Schmp. 163° (unter Gelbfärbung). Mit kalter konzentrierter Schwefelsäure tritt eine intensive Rotfärbung auf. In alkoholischer Lösung bekommt man eine violettrote Eisen(III)chloridreaktion. Die Verbindung löst sich unter leichter Gelbfärbung in Alkalien und ist mit Säuren wieder unverändert auszufällen. Erwärmt man mit Alkalien, so entweicht Acetophenon. Trocken destilliert beim Erhitzen Phenylglyoxal fort. Es bleibt hierbei ein farbloser, destillierbarer Körper zurück.

Die Verbrennungswerte sind: C 73.6 H 4.65 N nichts.

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Heffe, wurde am 8. Mai 1911 als Sohn des Kaufmanns Paul Heffe zu Berlin geboren. Nach Ablegung der Reifeprüfung verließ ich Ostern 1930 die Königstädtische Oberrealschule. Anschließend studierte ich an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin Chemie. Am I. Chemischen Institut fertigte ich ab Januar 1936 unter Leitung von Herrn Dr. Fritz Kröhnke die vorliegende Arbeit an.

Durch seine stete Hilfsbereitschaft bin ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Dr. Fritz Kröhnke, zu allergrößtem Dank verpflichtet.